

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

GABRIELA FERRANTE RIJO DE OLIVEIRA

Estudo de extração por solvente para separação de cobalto do
níquel utilizando Cyanex 272 e Ionquest 290

São Paulo
2017

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

Gabriela Ferrante Rijo de Oliveira

Estudo de extração por solvente para separação de cobalto do níquel,
utilizando Cyanex 272 e Ionquest 290

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado a Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para
a obtenção do título de Bacharel em
engenharia de materiais.

Área de concentração: Engenharia de
Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Denise
Crocce Romano Espinosa

São Paulo
2017

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

Dedico este trabalho ao meu querido avô
Ayrton, por ter me inspirado a seguir a
engenharia de materiais, e ao meu
querido avô Noé, que me protege do céu.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me guiado e dado toda força e luz necessária para batalhar pelos meus sonhos, e pelas grandes oportunidades que tive.

À minha amada mãe Cristine e ao meu amado pai Fernando, por terem me dado todo amor e carinho desde sempre, e todo suporte e paciência que precisei nos momentos mais difíceis dessa trajetória.

À minha querida irmã Anna Rita pelo amor, cumplicidade e companheirismo inigualáveis.

Ao meu broto, avó Lydia por todo carinho, suporte nos meus estudos e benção, e ao avô Ayrton por me inspirar em ser engenheira politécnica.

À minha orientadora Profa. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa e ao Prof. Dr. Jorge Alberto Tenório por terem me guiado e aconselhado no LAREX.

Aos grandes amigos que fiz durante minha jornada politécnica, por terem me ajudado em momentos difíceis, me acompanhado em cada festa do Velódromo, em cada virada de noite para estudar e por terem marcado meu coração apenas com lembranças boas.

À Mónica e Adriana, por todo o conhecimento que me transmitiram e por toda paciência que tiveram ao longo da minha pesquisa.

...sempre me rege, me guarda, me
governa e me ilumina. Amém.
(Oração do Santo Anjo)

RESUMO

O presente trabalho avaliou a extração por solvente aplicada à separação do cobalto do níquel oriundos de um liquor de lixiviação ácida. Para isso variou-se a composição fase orgânica, utilizando dois diferentes extratantes que apresentam o mesmo componente químico em diferentes concentrações, o ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfônico, Cyanex 272 e Ionquest 290, ambos diluídos em querosene.

O objetivo consistiu em avaliar se apesar de os extratantes em questão apresentarem mesmo componente químico em sua formulação, o processo de extração apresentaria alguma diferença ao utilizar diferentes proporções volumétricas de cada um.

Os experimentos foram realizados em laboratório variando-se a composição da fase orgânica, e utilizando pH no valor de 5,2, o qual de acordo com a literatura encontra-se na faixa ideal para a separação metálica desejada, temperatura igual a 65°C e proporção da fase aquosa e orgânica igual a 2:1.

Após os processos de extração por solvente, as fases aquosas foram devidamente analisadas em um Espectômetro de Emissão Atômica (ICP) localizado no laboratório LAREX da USP.

A partir das concentrações da fase aquosa após a extração, calculou-se a concentração da fase orgânica, e então foi possível o cálculo do coeficiente de distribuição do níquel e cobalto, fator de separação destes dos metais, e a porcentagem de extração obtida em cada um dos experimentos.

Observou-se que apesar de obter diferentes valores de separação em cada um dos experimentos, todos eles foram maiores do que um, mostrando assim a viabilidade da separação destes dois metais pelo método e condições testadas.

As maiores porcentagens de extração foram obtidas ao se utilizar uma maior proporção volumétrica de Ionquest 290 na composição da fase orgânica, mostrando que apesar de apresentar o mesmo componente ativo que o Cyanex 272, a diferença de concentração entre eles interfere no processo de extração por solvente.

A maior extração obtida utilizando-se o Ionquest 290 pode ser aplicada em indústrias que utilizam o Cyanex 272 como solvente da fase orgânica. Os resultados mostraram que a

variação volumétrica do Cyanex 272 ao Ionquest 290 permite uma troca do extratante de modo sucessivo, após a etapa de re-extração.

Palavras chave: extração por solvente, Cyanex 272, Ionquest 290, níquel, cobalto.

ABSTRACT

The present work examined the solvent extraction applied to the separation of cobalt from nickel, present in a synthetic acid leach liquor. It has varied the compositions of the organic phase, using two different extractants that present the same chemical component in different concentrations, bis-2,4,4-trimethylpentyl/ phosphinic acid, the Cyanex 272 and the Ionquest 290, both diluted in kerosene solution.

The purpose of this study was to analyze if despite the solvents used present the same chemical component in their structure, the extraction process would present some difference using different volumetric proportions of each solvent.

The experiments were performed in a laboratory changing the composition of the organic phase, and using pH=5,2, that according to the bibliographic review is in the ideal ratio to the metallic separation desired, temperature of 65°C and volume ration of phase aqueous and organic A/O=2

After the solvent extraction process, each aqueous phase was analyzed at an Atomic Emission Spectrometer (ICP) located at laboratory LAREX at USP.

From them aqueous phase concentration after de extraction, it was possible to calculate the concentration of the organic phases, and then the calculation of the nickel and cobalt distribution coefficient, ratio of separation and percentage of extraction obtained in each of the experiments.

Despite of the fact that it was obtained different separation values in each of the experiments, all of them were >1, concluding then the viability of the separation of cobalt and nickel using the method and conditions.

The maximums percentages of extraction were obtained using a higher concentration of Ionquest 290 at the composition of the organic phase, showing that despite of presenting the same chemical component of the Cyanex 272, the different of the concentration between them interfere at the solvent extraction process.

The highest extraction percentage obtained using the Ionquest 290 can be applied at the industries that are used to use the Cyanex 272 as solvent of the organic phase. The results showed that the volumetric variation between the two solvents allows the exchange in a successive method, after de re-extraction step of the process.

Palavras chave: solvente extraction, Cyanex 272, Ionquest 290, nickel, cobalt.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	11
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
1.1. PROCESSOS METALÚRGICOS.....	12
1.1.1. HIDROMETALURGIA	12
1.2. NÍQUEL.....	16
1.3. COBALTO.....	17
1.4. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE COBALTO DO NÍQUEL.....	19
1.4.1. SEPARAÇÃO POR RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	19
1.4.2. SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO	20
1.4.3. SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	20
1.5. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	21
1.5.1. COMPOSIÇÃO.....	23
1.5.1.1. FASE ORGÂNICA	23
1.5.1.1.1. EXTRATANTES	24
1.5.1.2. FASE AQUOSA	26
1.6. REAÇÕES DO PROCESSO	27
1.7. ETAPAS DO PROCESSO	28
1.8. CÁLCULOS.....	29
1.8.1. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO	29
1.8.2. FATOR DE SEPARAÇÃO	29
1.8.3. FATOR DE EXTRAÇÃO	30
1.9. PARÂMETROS OPERACIONAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NO PROCESSO.....	30
1.9.1. VALOR DO pH.....	31
1.9.2. CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE.....	34
1.9.3. TEMPERATURA.....	36
1.9.4. AGITAÇÃO	36
1.10 EXTRAÇÃO SINÉRGICA	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
2.1. MATERIAIS.....	38
2.2. FASE AQUOSA.....	38
2.3. FASE ORGÂNICA	39
2.4. PROCEDIMENTO	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4. CONCLUSÕES	54
5. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de processamento hidrometalúrgico na área de mineração e suas principais etapas, desde o minério até a obtenção do metal ou composto metálico.....	13
Figura 2: Participação dos principais países na produção de cobalto em 2013.....	18
Figura 3: Esquema das diferentes etapas do processo de extração por solvente e fases obtidas em cada uma delas.....	22
Figura 4: Estrutura química do CIANEX 272.....	25
Figura 5: Desenho esquemático da etapa de separação das fases aquosas e orgânicas devido à sua imiscibilidade.	28
Figura 6: Porcentagem de extração de metais utilizando CYANEX 272 em soluções sulfúricas de acordo como faixas de pH da solução	31
Figura 7: Porcentagem de extração de metais utilizando CYANEX 272 em soluções sulfúricas de acordo como faixas de pH da solução	32
Figura 8: Porcentagem de extração dos metais presentes na fase aquosa em função do pH da solução	33
Figura 9: Faixa de pH e extração metálica	34
Figura 10:Curvas de extração de metais utilizando 10% v/v de Cyanex (a), 15% v/v de Cyanex (b) e 20% v/v de Cyanex 272 (c).....	35
Figura 11: Etapas do processo de extração por solvente realizadas no laboratório	41
Figura 12: Posicionamento de materiais utilizados durante processo de extração.....	42
Figura 13: Detalhe das fases imiscíveis formadas após o processo de extração, na qual a fase orgânica enriquecida com os metais de extração se encontra em cima, e a fase aquosa empobrecida em baixo.....	43
Figura 14: Aparatos utilizados para separação fase aquosa da orgânica após o processo de extração.....	44
Figura 15: Coeficiente de distribuição de Ni e Co em relação à porcentagem volumétrica de Cyanex 272 e Ionquest 290 utilizados na fase orgânica no pH 5,2, relação A/O igual a 2/1 e 65°C	48
Figura 16: Fator de separação de Co em relação ao Ni em função da proporção volumétrica de Cyanex 272 utilizada na composição da fase orgânica no pH 5,2, relação A/O igual a 2/1 e 65°C	48

Figura 17: Porcentagem de extração metálica dos metais presentes inicialmente na fase aquosa em função da proporção volumétrica de Cyanex 272 utilizada na composição da fase orgânica no pH 5,2; relação A/O igual a 2/1 e 65°C	50
Figura 18: Porcentagem de extração do níquel e cobalto em função da proporção volumétrica de Cyanex 272 utilizada na composição da fase orgânica no pH 5,2; relação A/O igual a 2/1 e 65°C	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Processos hidrometalúrgicos aplicáveis a diferentes minérios para obtenção de determinados metais	15
Tabela 2: Extratantes comerciais mais utilizados na separação de Ni/Co em processo de extração por solvente.....	24
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do CYANEX 272	26
Tabela 4: Reações de extração para cada tipo de extratante.....	27
Tabela 5: Metais e seus sulfatos correspondentes utilizados para composição da fase aquosa dos experimentos realizados.....	39
Tabela 6: Concentração de cada metal presente na fase aquosa dos experimentos realizados	39
Tabela 7: Proporção dos componentes usados na composição da fase orgânica em cada experimento realizado.....	40
Tabela 8: Volume das fases aquosas e orgânicas antes e depois da extração, e o pH de equilíbrio em cada experimento.	45
Tabela 9: Concentração de cada elemento químico presente na fase aquosa de cada experimento	46
Tabela 10: Concentração de cada elemento químico presente na fase orgânica de cada experimento	46
Tabela 11: Coeficiente de distribuição do níquel e cobalto em cada experimento realizado...	47
Tabela 12: Fator de separação do cobalto em relação ao níquel nos diferentes experimentos em pH 5,2 e 65°C.....	47
Tabela 13: Porcentagem de extração de cada elemento químico presente na fase aquosa em cada experimento	49

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. PROCESSOS METALÚRGICOS

A obtenção de metais não ocorre por extração direta da natureza, com exceção de alguns elementos como ouro. A maioria é obtida na forma de minérios, e associada a outros metais. Assim, o homem passou a desenvolver técnicas para a extração e purificação do metal desejado para assim aplicá-lo em seu dia a dia (FERNANDES, 2007).

Um dos primeiros processos metalúrgicos para a obtenção e purificação do metal foi a pirometalurgia, a qual utiliza o calor produzido por altas temperaturas em fornos ou explosões para a segregação do metal da ganga (FERNANDES, 2007). Apesar de apresentar alto rendimento para a obtenção desejada, este processo está associado a um alto consumo de energia e emissão gases poluentes prejudicando o meio ambiente, fazendo assim que rotas alternativas sejam estudadas e consideradas na área de processos metalúrgicos (MESQUITA, 2010).

Com o aperfeiçoamento de certas técnicas e tecnologias, desenvolveu-se a hidrometalurgia, na qual a extração é baseada na utilização de um meio aquoso para a dissolução do mineral-minério. (TRINDADE et al., 2002). Para isso utiliza-se reações e propriedades de dissolução do metal ou minério desejado em diferentes meios aquosos, permitindo a obtenção de alumina, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, entre outros (FERNANDES, 2007).

1.1.1. HIDROMETALURGIA

Há reportes do uso de técnicas hidrometalúrgicas para a obtenção de metais desde o século XVI. Porém, a hidrometalurgia moderna iniciou-se com a invenção de dois importantes processos: a cianetação, utilizada para o tratamento de minérios de ouro desenvolvida por John S. MacArthur, Robert e William Forrest em 1887; e o processo Bayer para obtenção de alumina em escala industrial, desenvolvido por Karl Jossef Bayer em 1888 (TRINDADE et al., 2002).

A partir do minério é possível tratá-lo para a obtenção do metal ou composto metálico desejado. A Figura 1 mostra esquematicamente as principais etapas de um processamento hidrometalúrgico, partindo do minério ou resíduo, passando por processo de lixiviação,

separação, tratamento do licor obtido e recuperação para a obtenção desejada (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

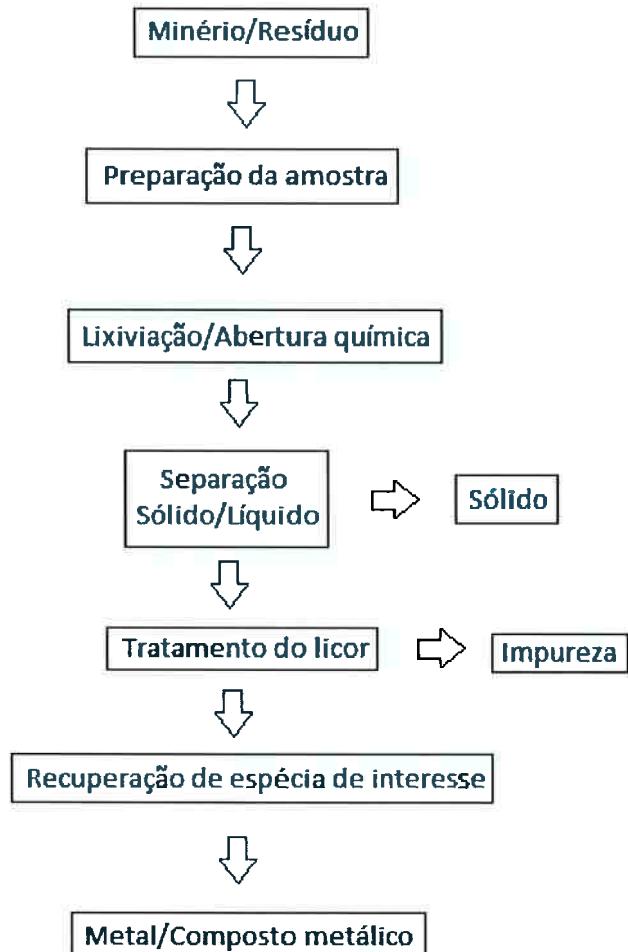


Figura 1: Fluxograma de processamento hidrometalúrgico na área de mineração e suas principais etapas, desde o minério até a obtenção do metal ou composto metálico (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

A etapa de lixiviação consiste no contato entre a fase sólida, que contém os metais de interesse, com uma líquida que atuará como agente lixivante. Esta etapa varia de acordo com a temperatura, pressão, pH, tipo de agente lixiviante, que pode ser ácido, básico ou agente complexante, e o metal a ser extraído (CIMINELLI, 2006).

O tratamento do licor pode ser feito pelos métodos de separação por resina de troca iônica, por precipitação, por extração por solvente ou troca iônica, ou até mesmo pela mistura de mais de um dos métodos mencionados anteriormente (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

Para a obtenção de níquel e cobalto, pode-se aplicar tanto processo pirometalúrgico como hidrometalúrgico. A aplicação de processos hidrometalúrgicos vem crescendo como alternativa aos processos pirometalúrgicos (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

Em seguida tem-se a etapa de separação sólido do líquido, por meio de processos como filtragem, ciclonagem, para assim obter-se o liquor. Então a solução obtida passa por processos de tratamento visando sua purificação e concentração do metal desejado para a fase seguinte de recuperação. O tratamento para a purificação e concentração ocorre por meio de processos como extração por solvente, precipitação, adsorção em resina polimérica de troca iônica (CIMINELLI, 2006).

Os processos hidrometalúrgicos diferem na etapa de preparação, lixiviação e tratamento do liquor de acordo com o metal e o minério do qual é extraído, como apresentados na Tabela 1 (CIMINELLI, 2006).

Tabela 1: Processos hidrometalúrgicos aplicáveis a diferentes minérios para obtenção de determinados metais

Metal	Minério	Preparação	Lixiviação	Tratamento do Licor / Recuperação do Metal
Al	Bauxita	Britagem e Moagem	Sob pressão com NaOH	Precipitação do Al(OH) ₃ , calcinação, eletrólise em banhos de sais fundidos
Cu	Minérios oxidados	Britagem e moagem, aglomeração (pré-cura ácida)	Com H ₂ SO ₄ , em pilhas	-
	Baixo teor, parcialmente oxidado	-	Em pilhas com microorganismos	Extração por Solventes e Eletrorrecuperação
	Concentrados	Flotação	Lixiviação em autoclaves	
Au, Ag	Native e associado em sulfetos	Britagem, moagem, concentração gravitacional, flotação	Com NaCN e injeção de ar (ou O ₂)	Precipitação com Zn, adsorção em carvão ativado
	Minérios refratários	Bioxidação, ustulação ou oxidação em autoclaves		Cementação com Zn ou eletrorrecuperação
Zn	Sulfetados (ZnS)	Britagem, moagem	Com H ₂ SO ₄	Precipitação do ferro e cementação de metais como Cu, Cd, Ni com Zn
	Silicatados	Flotação, ustulação do ZnS		Eletrorrecuperação
Ni, Co	Lateritas	Britagem, moagem, pré-redução	Amoniacal-Caron (ou sob pressão com H ₂ SO ₄)	Precipitação como carbonatos de Ni/Co, dissolução ácida, extração por solvetes, eletrorrecuperação

Fonte: (CIMINELLI, 2006)

1.2. NÍQUEL

Tem-se registros da utilização do níquel pelo homem desde 800 anos a.C aproximadamente, para a fabricação de moedas, e desde 400 anos a.C. em armamentos. A partir do século XIX sua utilização industrial passou a ser em larga escala devido ao descobrimento de importantes depósitos no Canadá e desenvolvimento de diferentes ligas (SOCORRO, 2009).

De acordo com informações publicadas pela U. S. Geological Survey, em 2016 aproximadamente 65% do consumo do níquel é destinado à fabricação de aço inoxidável, 12% na fabricação de superligas, e o restante na fabricação de baterias recarregáveis, materiais bélicos, catalisadores e outros.

Os depósitos de níquel são classificados de acordo com sua composição, como lateríticos (oxidados) ou sulfetados (primários). As principais reservas naturais de níquel no mundo, cerca de 60% são de minérios lateríticos, formadas a partir de forte intemperismo em regiões tropicais como Nova Caledônia, Austrália, Cuba e Brasil, (OLIVEIRA, 1990). Já as reservas de minérios sulfetados são associadas a processos vulcânicos ou hidrotermais, e apesar de representarem 40% das reservas mundiais, tem a maior participação na produção mundial (SOCORRO, 2009).

Os dois principais processos para o tratamento de minérios lateríticos de níquel são por meio da pirometalurgia e hidrometalurgia. Os Processo Caron e Processo de Lixiviação Ácida em tanques pressurizados, HPAL, são os dois principais processos de tratamento hidrometalúrgico atualmente (GOMES, 2010).

O processo HPAL é comumente utilizado quando há a associação do níquel, e eventualmente cobalto, à argilominerais. Neste processo utiliza-se auto-claves com revestimento de titânio sob pressão e aquecimento para a lixiviação do minério (DALVI; BACON; OSBORNE, 2004).

O preço do níquel apresentou uma grande valorização desde 1990, passando de 5 USD/kg para 16, 17 USD/kg, chegando a um pico de 32 USD/kg em 2006. Com essa valorização ao longo do tempo, associado aos problemas de contaminação ao ambiente e ao ser humano, a reciclagem do níquel passou a ser fortemente estudada, para a sua remoção de águas residuais, recuperação de eletrônicos entre outros (FLETT, 2004a).

O níquel está usualmente associado a águas residuais, as quais se lançadas diretamente no meio ambiente causam sérios problemas ambientais e de saúde. Uma alternativa para a remoção de metais pesados, como o níquel neste caso é por meio de precipitação química. Blais e colaboradores (2008) estudaram a influência do pH no processo de precipitação química do níquel, e obtiveram em valores básicos em torno de 9 e 10 a transformação do Ni dissolvido na solução em um composto insolúvel Ni(OH)_2

Outra técnica de separação de níquel ocorre por meio da flotação de íons, em que os íons são separados da solução aquosa através da ação de um surfactante (COMAN; ROBOTIN; ILEA, 2013). Em um artigo publicado por Doyle e Liu (2003) estudou-se que usando um sulfactante não-iônico em pH em torno de 9, os cátions de níquel e cobalto são removidos, ao invés de cátions de cobre, obtendo-se uma redução de 93% da concentração de níquel presente na solução inicial.

No processo de troca iônica, ocorre a substituição de certos íons por outros, menos agressivos ao ambiente. Esta técnica é uma das mais aplicadas atualmente no tratamento de liquores residuais que contenham metais pesados, como o níquel. Muitas vezes é possível a combinação da técnica de troca iônica com outra técnica. A sinergia obtida pela utilização da técnica de troca iônica com a por precipitação foi estudada por Papadolous e colaboradores (2004), em que ocorreu um aumento da obtenção de níquel, o qual obteve 98,3% de redução de Ni^{2+} da solução inicial ao se utilizar as duas técnicas.

1.3. COBALTO

O cobalto se apresenta na natureza sob forma associada com outros elementos químicos. O cobalto metálico pode ser obtido como um subproduto de processos de mineração de outros metais, como níquel e cobre. Isso ocorre, pois o cobalto é obtido à partir de minérios como cobaltita (CoAsS), eritrita ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), esmalta (CoAs₂) e linerita (Co_3S_4), que por sua vez estão vinculados à minérios lateríticos de cobre e níquel, na forma de sulfetos, óxidos e arsenatos (MESQUITA, 2010).

As reservas mundiais de cobalto se concentram principalmente em três diferentes países, República Democrática do Congo, Austrália e Cuba. O Brasil, apresenta uma menor participação em relação à suas reservas, porém é um dos poucos países que atuam tanto na mineração como no refino do cobalto (SIQUEIRA; LIMA; NEVES, 2014).

A Figura 2 apresenta a participação dos principais países na produção mundial de cobalto. A República Democrática do Congo foi o país com maior participação em 2013, sendo que a maior parte de sua produção destina-se principalmente para a China, maior país refinador do cobalto do mundo (SIQUEIRA; LIMA; NEVES, 2014).

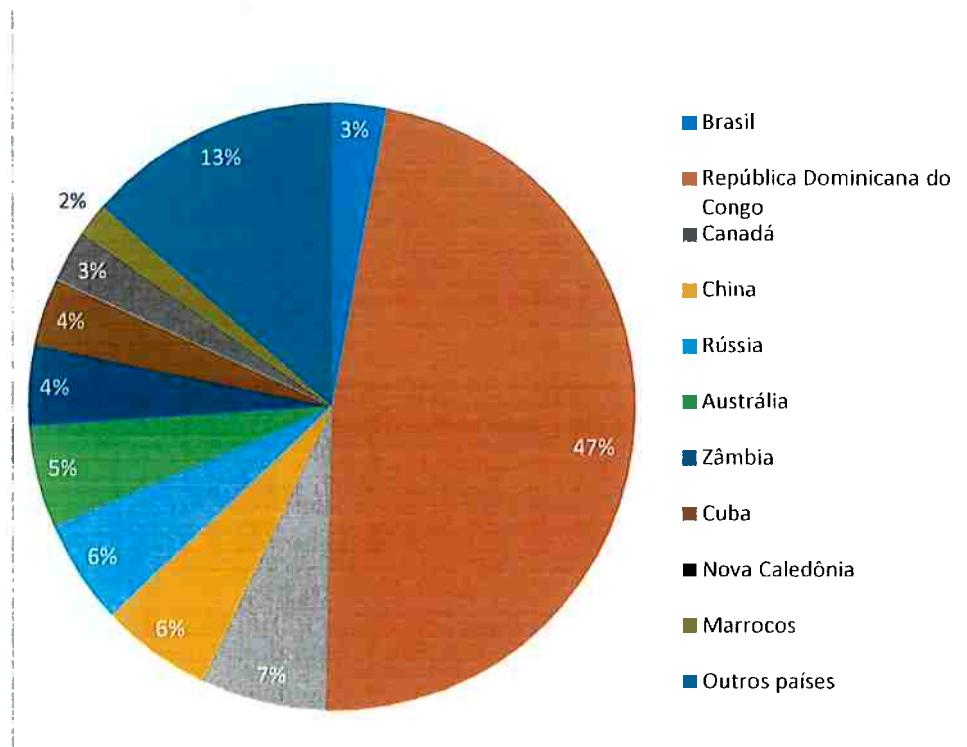


Figura 2: Participação dos principais países na produção de cobalto em 2013 (SIQUEIRA; LIMA; NEVES, 2014).

O cobalto durante muito tempo foi utilizado como corante de cor azul, sendo atualmente empregado principalmente na indústria metalúrgica para a fabricação de ligas de aço que apresentem determinada dureza e resistência mecânica. Essas ligas obtidas à partir do Co podem ser aplicadas na fabricação de lâminas de corte, indústria eletroeletrônica, turbinas de avião, reatores nucleares, entre outros (MESQUITA, 2010).

Atualmente, o aumento da utilização de eletrônicos recarregáveis vem aumentando a procura e uso do cobalto como componente das baterias e pilhas destes, além de sua aplicação em superligas (KAPUSTA, 2006).

Devido às importantes aplicações tanto em setores industriais como comerciais e tecnológicos, a obtenção do cobalto em alto teor de pureza vem se tornando cada vez mais

essencial ao mundo tecnológico. Em novembro de 2017 foi noticiado pelo Uol Economia que uma empresa de automóveis, visando a popularização de carros elétricos, nos quais a bateria recarregável depende diretamente da utilização de cobalto em sua composição mostrou sua preocupação com o suprimento deste metal, solicitando aos produtores que enviassem propostas de fornecimento do material por um período de 10 anos, a partir de 2019. Este fato reforça a necessidade de recuperação e altas taxas de obtenção de cobalto nos dias atuais.

1.4. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE COBALTO DO NÍQUEL

O níquel e cobalto apresentam comportamento químico semelhante, assim, a separação destes dois metais sempre foi um grande desafio na área de hidrometalurgia e por isso é o foco de diversos estudos. As técnicas de separação se baseiam em algumas diferenças apresentadas pelos dois elementos, como o fato de o íon do cobalto, em solução aquosa, apresentar maior taxa de troca de moléculas de água do que o íon relacionado ao níquel apesar de os dois elementos se apresentarem como íons divalentes hexa-hidratados em soluções aquosas (FLETT, 2004a).

Os métodos utilizados para a separação destes dois elementos também se baseiam em diferenças relacionadas à oxidação seletiva e à diferença de precipitação em solução clorídrica e sulfúrica. Assim, os três principais métodos de separação são por troca iônica, por precipitação e por extração por solvente (FLETT, 2004a).

1.4.1. SEPARAÇÃO POR RESINAS DE TROCA IÔNICA

Quando presentes em soluções clorídricas, o cobalto apresenta uma maior afinidade com átomos de cloro, formando complexos aniônicos, como CoCl_3^- . Em contrapartida, o níquel não apresenta tal afinidade, e essa diferença é explorada quando utiliza-se resina de troca iônica para separação de metais. Porém a possível presença de outros íons que também possam formar tais complexos prejudica a separação do cobalto, tornando assim este método não viável comercialmente (FLETT, 2004a).

As resinas do tipo quelantes, produzidas atualmente pela Dow são específicas para a recuperação de metais de transição, caso do níquel e cobalto, por meio da formação de complexos em forma de anel, quelantes, com alta estabilidade. As resinas são compostas por polímeros de estireno e divinilbenzeno e apresentam grupos funcionais ligados

covalentemente que possuem átomos doadores, podendo assim formar ligações coordenadas com os cátions metálicos (COSTA; MENDES, 2007) (BERGAMINI et al., 2006).

1.4.2. SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

O método de separação por precipitação ou oxidação é aplicável tanto em soluções clorídricas, como sulfúricas, diferentemente da separação por resina de troca iônica. O processo por precipitação consiste na adição de determinadas substâncias químicas à uma fase aquosa, causando assim a precipitação seletiva de certos íons metálicas. Quando aplicado à separação do níquel do cobalto, estes métodos exploram a maior resistência à oxidação do níquel em comparação ao cobalto. Diferentes oxidantes podem ser utilizados para tal processo, como cloro, persulfato de amônio e ozônio (FLETT, 2004a).

1.4.3. SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

O método de extração por solvente aplicada na hidrometalugia é utilizado quando se necessita da purificação de uma solução composta por diversos solutos, oriunda de um processo de lixiviação. Tal processo consiste no contato entre duas fases distintas, uma aquosa, que contém os metais de interesse a serem extraídos, e uma orgânica que contém o solvente. Com isso, os íons metálicos presentes na fase aquosa são transferidos para a orgânica devido à diferença de solubilidade das espécies envolvidas no processo (SAWADA, 2012).

A técnica de extração por solvente é comumente utilizada para tratamento e purificação na área de extração de minérios, devido à seletividade metálica em função da acidez da solução, e às altas taxas de extração de solutos, além de apresentar menor consumo de energia, menor impacto ambiental relacionado aos resíduos gerados e maior pureza dos produtos obtidos (DUARTE, 2014).

Nos anos 80, com o surgimento de um novo extratante, Cyanex 272, composto quimicamente por ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, revolucionou a área de extração por solvente para separação de níquel e cobalto, pois apresentava fatores de separação muito maiores do que os outros solventes comumente usados, como o PC 88A e o DEHPA (FLETT, 2004).

1.5. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Inicialmente, a técnica de extração por solvente era utilizada para a separação de urânio, mas com o avanço nas pesquisas, foi estendido para outros metais. Para acompanhar o crescente uso e aprimorar a técnica, este processo vem sendo estudado intensamente nas últimas décadas no mundo inteiro. Quando se trata de níquel e cobalto, a extração por solvente é um dos processos hidrometalúrgicos mais apropriado e mais utilizado industrialmente, pois entre suas vantagem está a obtenção de uma alta taxa de separação e requer menores investimentos financeiros (DUARTE, 2014).

A equação 1 descreve simplificadamente como ocorre a extração por solvente. Em que M representa a espécie química de interesse presente na fase aquosa, E a fase orgânica e ME o composto químico formado após a extração (RITCEY; ASHBROOK, 1984). A reação química varia de acordo com o tipo de extratante utilizado na fase orgânica, sendo mostrada mais detalhadamente adiante.



O processo de extração por solvente é dividido em quatro etapas distintas, conforme mostrado na Figura 3.

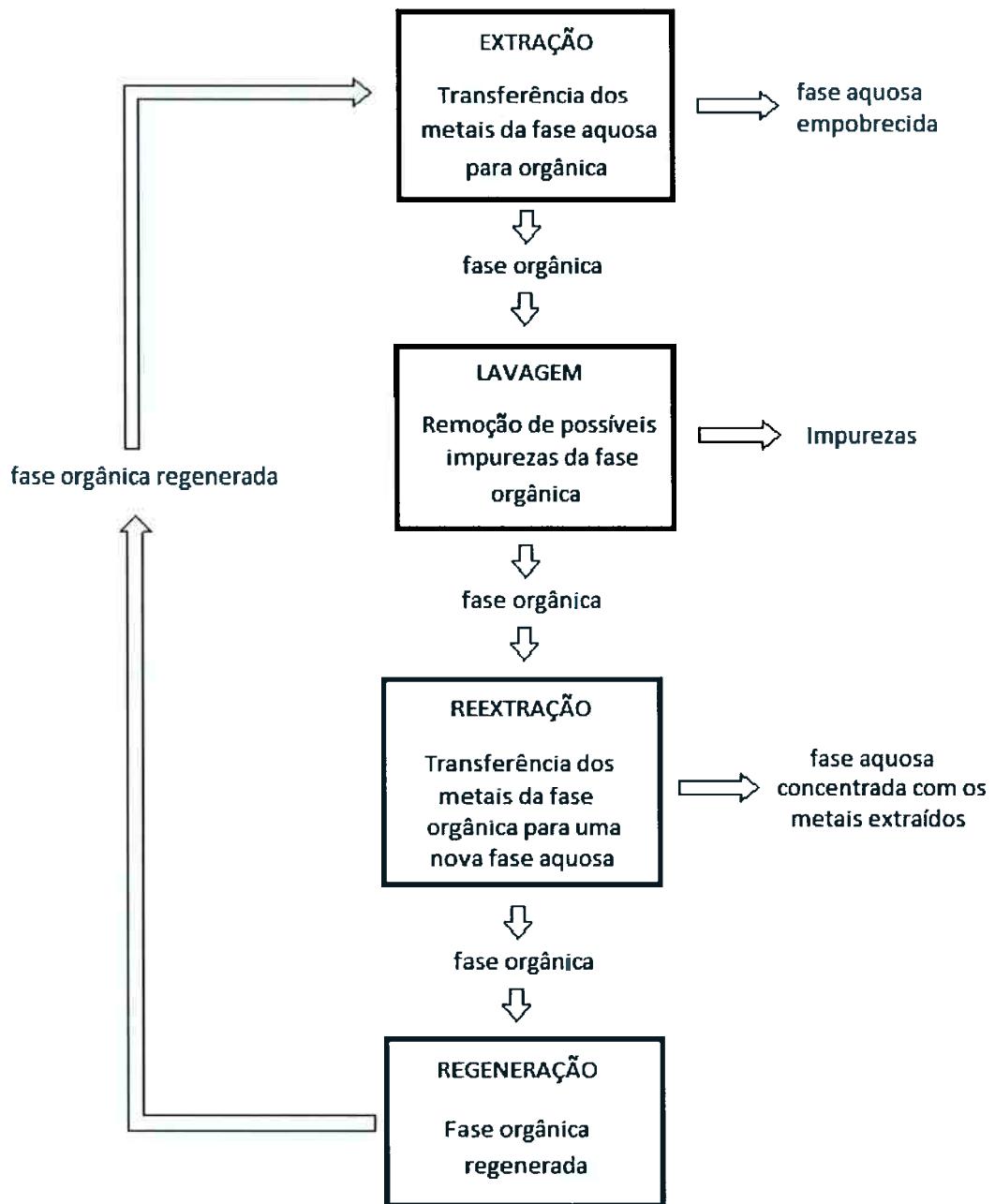


Figura 3: Esquema das diferentes etapas do processo de extração por solvente e fases obtidas em cada uma delas.

A primeira etapa corresponde à extração. O metal de interesse, sob as condições favoráveis é transferido da fase aquosa para a orgânica, quando estas são colocadas em contato. Após a transferência, elas são separadas fisicamente, e então a fase aquosa empobrecida no metal em questão pode ser descartada ou retornar ao processo de extração.

para outro metal de interesse ser extraído. A fase orgânica, então carregada com o metal, segue para a etapa de lavagem (RYDBERG, 2004).

Na etapa de lavagem, a fase orgânica, proveniente da etapa de extração, passa por um processo para a remoção de elementos que foram extraídos indesejavelmente. Esta etapa ocorre pelo contato com uma solução de lavagem aquosa (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

A terceira etapa consiste em uma nova etapa de extração, chamada de re-extração. Nesta, a fase orgânica lavada, concentrada com o metal de interesse, entra em contato com uma nova fase aquosa, havendo assim a transferência do metal para essa última (RYDBERG, 2004). Assim, a fase aquosa, agora enriquecida em soluto, é coletada e a orgânica passa pelo processo de regeneração. A etapa de reextração é necessária pois tratamentos posteriores, como a eletrólise, só ocorre em fases aquosas, e não orgânicas. (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

O extratante presente na fase orgânica após o processo de reextração pode ser reutilizado. Assim, na quarta etapa ocorre a regeneração da fase orgânica, a qual permite que a fase orgânica retorne ao processo de extração (ALIPRANDINI, 2016).

1.5.1. COMPOSIÇÃO

1.5.1.1. FASE ORGÂNICA

A fase orgânica é composta principalmente pelo extratante, o qual deve apresentar capacidade de extração metálica e estabilidade ao longo do processo, além de ser o ideal para o metal desejável a ser extraído (CIMINELLI, 2006)

Certos líquidos orgânicos podem ser utilizados diretamente na composição da fase orgânica, porém alguns precisam ser dissolvidos em outro líquido orgânico inerte, um diluente. Essa diluição visa diminuir a viscosidade da fase orgânica, para assim facilitar o processo de extração (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

O diluente utilizado deve apresentar certas características, como ser miscível com o extratante utilizado em cada caso, ser insolúvel na fase aquosa, para assim ser eficiente na composição da fase orgânica. Um diluente comumente utilizado para a composição da fase orgânica é o querosene (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

Ainda há situações em que se utiliza a adição de outra substância, um modificador, para melhorar a solubilidade do extratante no diluente, evitando assim a formação de uma terceira fase no processo de extração (RYDBERG, 2004).

1.5.1.1.1. EXTRATANTES

A escolha do extratante depende do metal de interesse a ser extraído e o meio em que ele se encontra. Há diversos fatores que interferem na eficiência, como pH, temperatura, concentração e agitação, pois estes interferem diretamente na termodinâmica e cinética da reação de extração. (MANTOVANI, 2014).

Para que um extratante seja eficiente no processo de extração ele deve ser capaz de extrair o metal desejado, fazendo com que os demais solutos presentes permaneçam na fase aquosa além de apresentar estabilidade durante o processo. Os extratantes disponíveis no mercado atualmente podem ser classificados de acordo com a reação de extração como ácidos, básicos e de solvatação, sendo os mais utilizados comercialmente na separação de Ni/Co apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Extratantes comerciais mais utilizados na separação de Ni/Co em processo de extração por solvente.

Solvente	Nome comercial	Observação
Ácido fosfórico	DEHPA	Menor seletividade
Ácido fosfônico	P204, PC88A, Ionquest 801	Menor seletividade
Ácido fosfinico	Cyanex 272	Maior seletividade
Ácido isododecilfosfatântico	IDDPA	Menor seletividade
Quelante	LIX, Acorda	Utilizado em meio amoniacal
Ácido monocarboxílico	Versativ 10	Extratante de níquel
Amina terciária	Alamiine 335 ^a , Adogen 363	Utilizado em meio clorídrico
Tri-butil Fosfato	TBP	Baixa eficiência em meio sulfúrico

Fonte: (RITCEY; ASHBROOK, 1984)

Geralmente, os liquores oriundos de processos de lixiviação ácida, como HPAL, apresentam um auto teor de níquel e cobalto em sua composição, e os extratantes mais

indicado nestes caso são os ácidos, como o Cyanex 272 e Ionquest 290 (RICKELTON; NUCCiarone, 1997).

O Cyanex 272, um dos extratantes ácidos mais utilizados industrialmente para a separação de níquel e cobalto, apresenta o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico como seu componente ativo, apresentado na Figura 4, e suas propriedades físico químicas na Tabela 3 (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

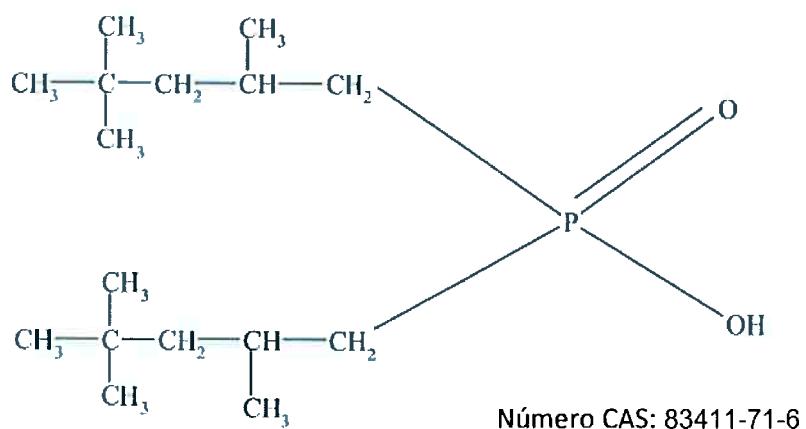


Figura 4: Estrutura química do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, componente do Cyanex 272 e Ionquest 290. (CYTEC INUDSTRIES INC, 2008)

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do extratante CYANEX 272

Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico	85%
Aparência	Incolor para cor de âmbar claro
Peso Molecular	290 g/mol
Viscosidade, Brookfield a 25°C	142 cp
A 50°C	37 cp
Solubilidade em H ₂ O em pH 2.6	16 µg/mL
pH 3.7	38 µg/mL
Ponto de ebulação	>300°C
Ponto de fluidez	-32°C
Ponto de inflamação	>108°C
Calor específico a 52°C	0,48 cal/g/°C
Condutividade térmica	2.7 x 10 ⁻⁴ cal/cm/seg/°C

Fonte: (CYTEC, 2008).

O Ionquest 290, comercializado pela Solvay, é outro tipo de extratante ácido, que utiliza o mesmo componente ativo que o Cyanex 272, o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, porém apresenta uma maior concentração, >95% (AVILA, 2011). O extratante Ionquest 290 é comumente utilizado na extração do zinco, sendo o Cyanex 272 mais comum para o níquel e cobalto (FLETT, 2004).

1.5.1.2. FASE AQUOSA

A fase aquosa é a solução de interesse a ser tratada, proveniente de um processo de lixiviação prévio. Assim, contém os solutos metálicos de interesse a serem extraídos, os quais quando solubilizados, se encontram na forma de íons hidratados e outros elementos. Ao entrar em contato com a fase orgânica, os solutos metálicos são extraídos para a fase orgânica como complexos orgânicos solúveis neutros (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

1.6. REAÇÕES DO PROCESSO

O processo de extração por solvente pode ser descrito por reações químicas que ocorrem durante o contato entre a fase aquosa com a orgânica, apresentando diferentes equações de acordo com o tipo de extratante, como descrito na Tabela 4 (AGUILAR; COTINA, 2008).

Tabela 4: Reações de extração para cada tipo de extratante.

Tipo de extratante	Reação de extração
Ácido	$M^{z+}_{(aq)} + zHA_{(aq \ ou \ org)} \leftrightarrow MA_z_{(org)} + zH^+_{(aq)}$
Básico	$(n - z)R_4N^+_{(aq \ ou \ org)} + MX_n^{(n-z)-}_{(aq)} \leftrightarrow (n - z)R_4N^+_{(aq)} + MX_n^{(z-n)-}_{(org)}$
Solvatação	$MX_z_{(aq)} + mS_{(org)} \leftrightarrow MX_zS_m_{(org)} + mH_2O$

Fonte: (AGUILAR; COTINA, 2008)

Quando utilizado um extratante do tipo ácido, o mais comum, ocorre a troca iônica entre o íon metálico e o íon de hidrogênio do reagente presente na fase orgânica. Onde M é o cátion metálico de valência n, HA espécie química com íon de H ionizável, MA é a molécula organometálica obtida. A acidez da solução influencia diretamente na reação do processo de extração. Aumentando-se o pH da solução, a extração do metal desejado da fase aquosa para orgânica também aumenta, e quando se diminui o pH a re-extração é favorecida, ou seja, migração do metal da fase orgânica para a aquosa (AGUILAR; COTINA, 2008).

O processo de extração utilizando extratantes do tipo básico é caracterizado pela troca iônica com complexos aniônicos metálicos. Porém não são todos metais que formam esse tipo de complexo, portanto a utilização desse tipo de extratante fica restrita a alguns metais, como o urânio (AGUILAR; COTINA, 2008).

Ao utilizar algum extratante do tipo de solvatação ocorre a reação nas moléculas de água de solvatação presentes no complexo metálico. Estas moléculas são substituídas tornando assim os metais mais solúveis na fase orgânica (AGUILAR; COTINA, 2008).

1.7. ETAPAS DO PROCESSO

O processo de extração por solvente ocorre pelo contato entre a fase aquosa e orgânica. Como a cinética da reação depende da temperatura e pH do meio, agitação e concentração, deve-se ajustá-las para que o processo de extração seja favorecido (RYDBERG, 2004).

Em seguida, o conteúdo é transferido para um recipiente, para que ocorra a separação das fases devido às características hidrofóbicas de cada, obtendo-se assim as duas fases distintas, a aquosa em baixo, empobrecida no soluto, e a orgânica em cima, enriquecida, como demonstrado na Figura 5 (RYDBERG, 2004).

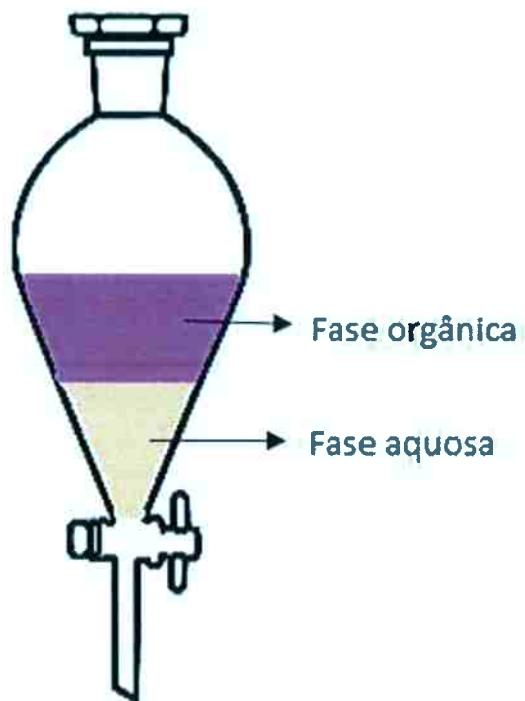


Figura 5: Desenho esquemático da etapa de separação das fases aquosas e orgânicas devido à sua imiscibilidade.

Durante o processo de extração pode ocorrer a formação de uma terceira fase intermediária, entre a aquosa e a orgânica, formada devido ao fato de o diluente não ter se solubilizado completamente no extratante. Para evitar tal formação, pode-se utilizar um modificador que seja solúvel na fase orgânica e insolúvel na aquosa (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

1.8.CÁLCULOS

1.8.1. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

O fator, ou coeficiente, de distribuição de soluto em equilíbrio é calculado pela Equação 2, a qual envolve a concentração do metal de interesse [A] presente em equilíbrio em cada fase (RYDBERG, 2004).

$$D_A = [A]_{organica}/[A]_{aquosa} \quad 2)$$

Sendo $[A]_{aquosa}$ a concentração da espécie A na fase aquosa e $[A]_{organica}$ na orgânica. Por meio do coeficiente de distribuição é possível avaliar a eficiência do processo de extração em questão, quanto maior for o valor do coeficiente, maior será a tendência em extrair o metal em análise (RYDBERG, 2004).

1.8.2. FATOR DE SEPARAÇÃO

O fator de separação, S, é calculado para medir a viabilidade da separação de dois solutos, A e B presentes em uma mesma solução. Quando o valor calculado pela equação 3 for maior do que 1, significa que o processo de extração, para a separação de A e B, naquelas condições ocorre, porém se o valor for igual ou menor do que 1, a separação não ocorre. Esse parâmetro de seletividade também indica a facilidade do processo, pois quanto maior o valor calculado do fator, menor o número de estágios necessários para a separação de A e B (GUPTA, 2006).

$$S = \frac{\frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}}{\frac{[B]_{org}}{[B]_{aq}}} = \frac{[D]_A}{[D]_B} \quad 3)$$

Sendo $[D]_A$ e $[D]_B$ o coeficiente de distribuição de A e B respectivamente, calculados pela Equação 2 (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

1.8.3. FATOR DE EXTRAÇÃO

Quando se trata de aplicações industriais o fator de extração (E) apresentado em forma percentual. Em situações em que a proporção volumétrica entre as fases, A/O, é igual a 1, por meio das Equações 4 e 5, é possível calcular a quantidade mássica extraída de uma fase para outra utilizando o coeficiente de distribuição, ou utilizando a concentração do soluto A presente inicialmente na fase aquosa, $[A]_{aq}^0$, e presente ao fim da extração , $[A]_{aq}$, (RYDBERG, 2004).

$$\%E = \frac{100D}{1 + D} \quad 4)$$

$$\%E = \frac{[A]_{aq}^0 - [A]_{aq}}{[A]_{aq}^0} \times 100\% \quad 5)$$

Nos casos em que A/O é diferente de 1, a porcentagem de extração é calculada de acordo com a Equação 6:

$$\%E = 100D_A \left(\frac{1}{\frac{V_{aq}}{V_{org}} + D_A} \right) \quad 6)$$

Onde V_{aq} e V_{org} correspondem aos volume da fase aquosa e orgânica respectivamente (JIMÉNEZ, 2015)

1.9. PARÂMETROS OPERACIONAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NO PROCESSO

Durante o processo de extração por solvente há diversos parâmetros operacionais que interferem na viabilidade e rendimento da extração. O tipo de extratante utilizado, como

mostrado anteriormente, valor do pH da solução, proporção entre fase aquosa e orgânica, temperatura (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

1.9.1. VALOR DO pH

A extração por solvente ocorre em diferentes faixas de pH para diferentes elementos químicos, como apresentado na Figura 6 e na Figura 7 relacionados ao uso do CYANEX 272 em soluções sulfúricas e clorídricas respectivamente. Nota-se que em soluções sulfúricas, o Ni^{2+} apresenta maior porcentagem de extração a partir de pH 6,5 aproximadamente, e o Co^{2+} a partir de 3,5. Em soluções clorídricas, a extração de Ni^{2+} ocorre à partir de pH 5, e Co^{2+} à partir de 2,8 (CYTEC INUDSTRIES INC, 2008).

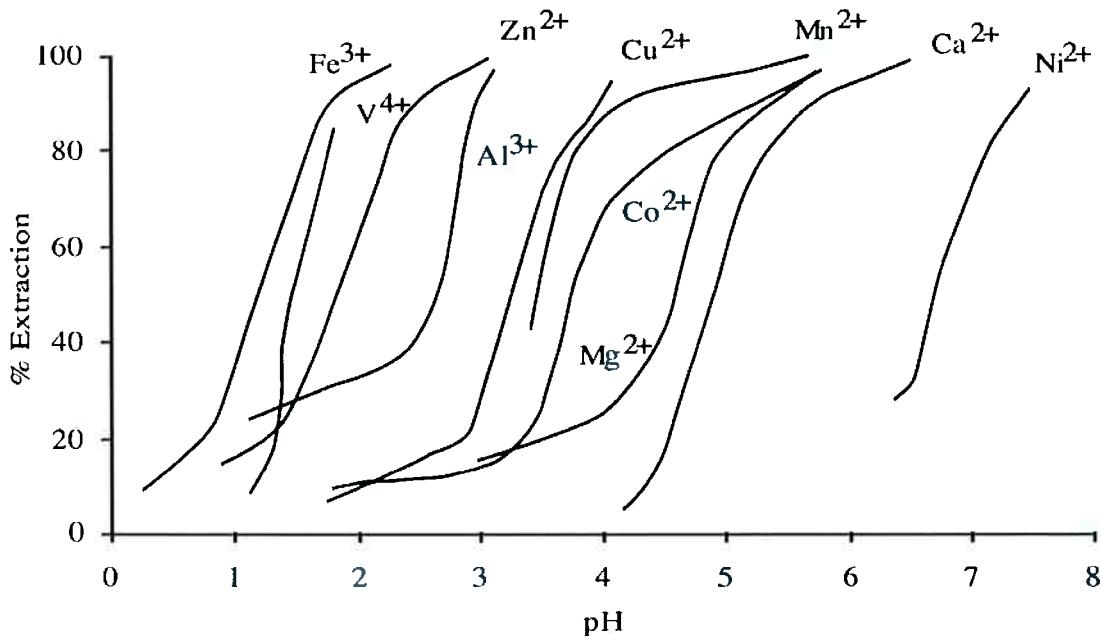


Figura 6: Porcentagem de extração de metais utilizando CYANEX 272 em soluções sulfúricas de acordo com faixas de pH da solução (CYTEC INUDSTRIES INC, 2008)

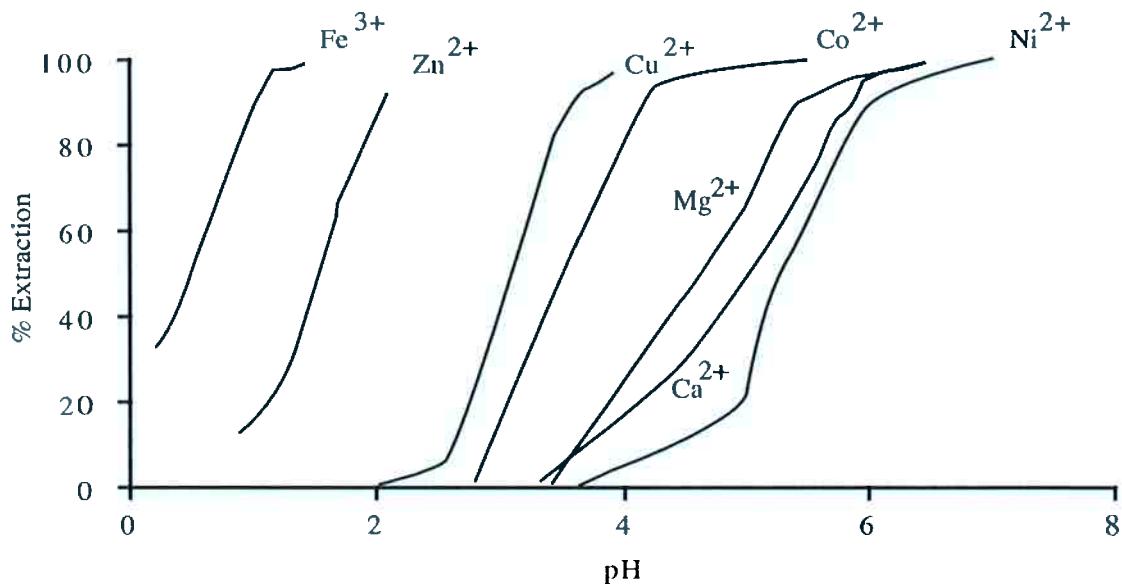
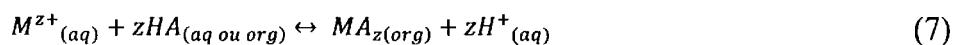


Figura 7: Porcentagem de extração de metais utilizando CYANEX 272 em soluções clorídricas de acordo como faixas de pH da solução (CYTEC INUDSTRIES INC, 2008)

As Figura 6 e Figura 7 são gráficos caracterizados como “Curva S” do Cyanex 272 e mostra a afinidade do solvente por diferentes metais em diferentes condições de pH. Estas servem como referência, pois para sua plotagem utiliza-se uma solução aquosa composta por apenas um metal, e não por vários como é composto geralmente liquores oriundos de processos de lixiviação. Além disso são específicos para os parâmetros em que foram realizadas as extrações, como a proporção entre fase aquosa e orgânica, temperatura, tempo de contato (DUARTE, 2014).

O pH da solução durante o processo é essencial para a seletividade, pois tanto os extratantes ácidos como os quelantes liberam íons de hidrogênio, como apresentado na equação 7 (RYDBERG, 2004).



Em estudo realizado por Kang e colaboradores (2010), foi analisada a influência do pH da solução utilizando Cyanex 272 como componente da fase orgânica, para a extração de cobalto de um liquor sulfúrico. Ao variar o pH, obtiveram o máximo de extração, 97%, na faixa de pH de 5 à 5,6.

A influência do pH no processo de extração de um liquor de lixiviação ácida utilizando também foi estudada por Santanilla, (2012). Os ensaios foram realizados utilizando Cyanex 272 (20% v/v), temperatura ambiente e A/O=1, e os resultados da porcentagem de extração em função da acidez da solução é mostrada na Figura 8.

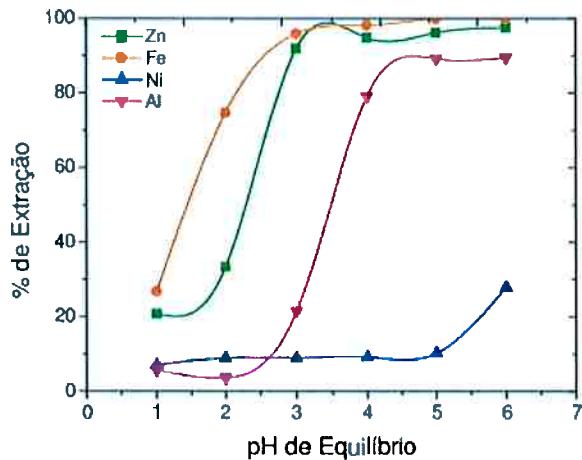


Figura 8: Porcentagem de extração dos de zinco, ferro, níquel e alumínio em função do pH da solução, utilizando Cyanex 272 (20% v/v), temperatura ambiente e A/O=1. Fonte: (SANTANILLA, 2012).

Santanilla, em seu estudo, verificou que a acidez da solução influencia diretamente a porcentagem de extração. Nota-se que para o níquel a taxa de extração apresentou um forte crescimento a partir do pH 5.

Na extração por solvente que há uma faixa em que ocorre uma maior extração do metal em questão, Figura 9. Para valores de pH mais ácidos ocorre a protonação do extratante, desfavorecendo assim a extração do metal em questão. Entretanto para valores de pH mais elevados, existe um limite, a partir do qual ocorre a hidrólise do metal, dificultando assim sua transferência de fases, diminuindo a extração. Assim, é possível observar que existe uma faixa ideal de acidez da solução para que ocorra o processo de extração por solvente (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

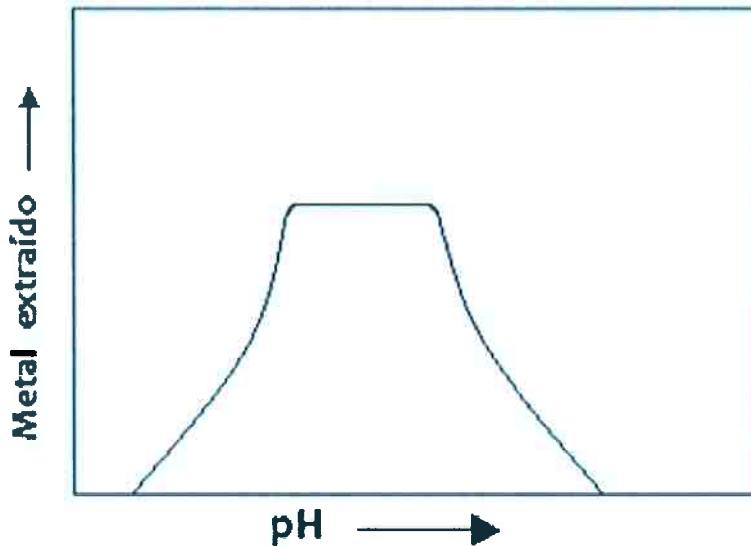


Figura 9: Faixa de pH e extração metálica. (Ritcey e Ashbrook, 1984)

1.9.2. CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE

A influência da concentração do extratante presente na fase orgânica foi estudada por Jiménez, (2015). Para a avaliação da extração dos metais presentes em placas de circuito impresso alumínio, cobre, ferro, níquel, zinco foram utilizadas 10, 15 e 20% de Cyanex 272 em querosene (v/v), Figura 10 a, b e c respectivamente. Para todos os metais analisados os maiores valores de extração foram observados para o sistema contendo 20% de Cyanex 272. de todos os metais presentes, como demonstrado na Figura 10.

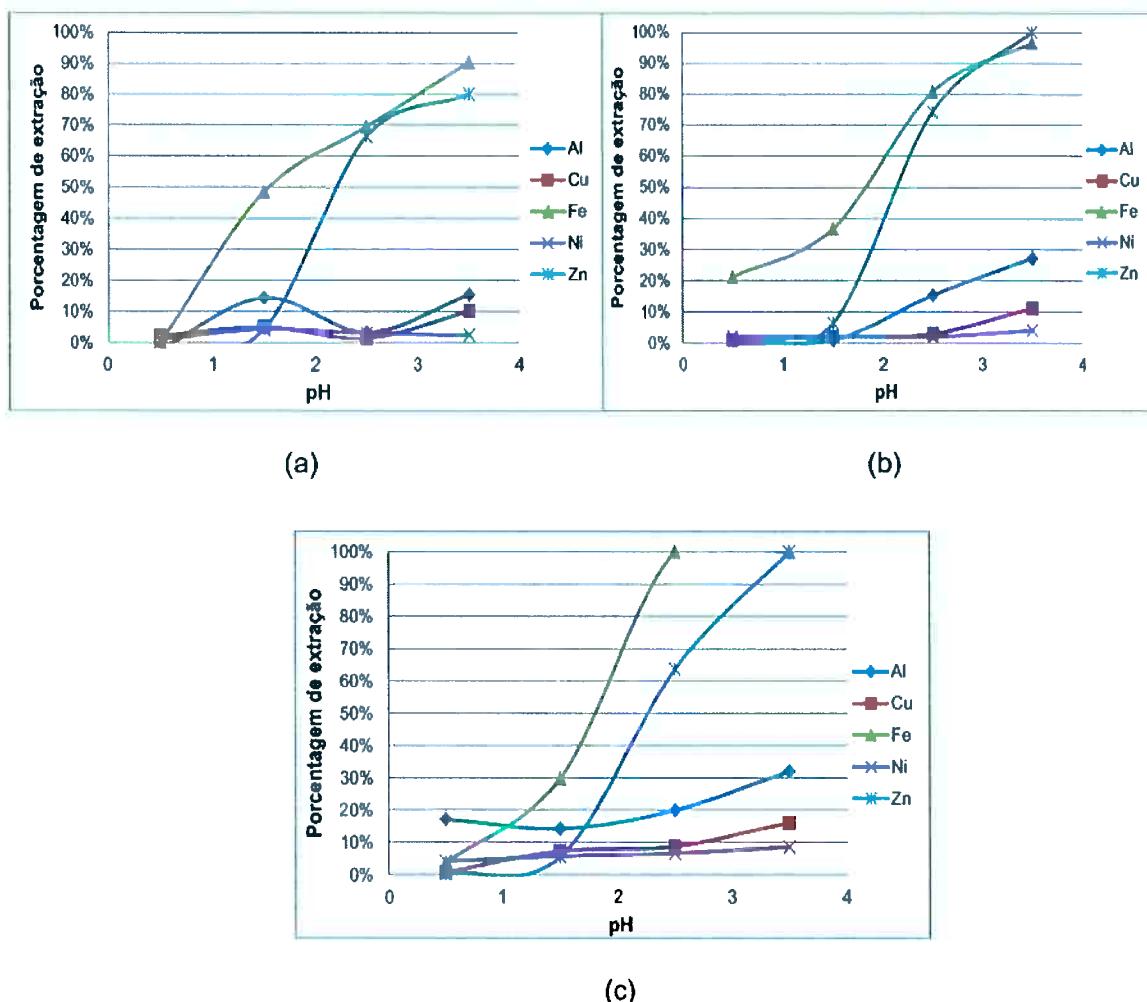


Figura 10:Curvas de extração de metais utilizando 10% v/v de Cyanex (a), 15% v/v de Cyanex (b) e 20% v/v de Cyanex 272 (c) Fonte: (JIMÉNEZ, 2015)

Em estudo feito por AVILA e colaboradores (2011), a porcentagem de extração utilizando diferentes concentrações do extratante na fase orgânica também foi analisada. Avila utilizou diferentes diluições em querosene do Cyanex 272, pH igual a 3 e temperatura 22°C. De acordo com os resultados obtidos pode-se verificar que ao aumentar relação fase orgânica/fase aquosa foi possível obter uma maior recuperação dos metais presentes na solução.

A concentração do extratante na fase orgânica e sua proporção em relação à aquosa influenciam diretamente na eficiência do processo de extração, pois quanto mais moléculas de extratante presentes na fase orgânica, mais moléculas metálicas serão solubilizadas (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

1.9.3. TEMPERATURA

A temperatura influencia diretamente no equilíbrio do processo de extração, cinética da reação e solubilidade dos metais presentes. A eficiência do extratante é favorecida com o aumento da temperatura do processo (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

Em estudo realizado por Jiménez, (2015) foi analisada a influência da temperatura no processo de extração. Os processos de extração ocorreram com 10% v/v de Cyanex e então verificou que a extração de todos os metais presentes na fase aquosa, alumínio, cobre, ferro, níquel e zinco, apresentou uma elevação com o aumento da temperatura ambiente para 50°C.

1.9.4. AGITAÇÃO

A taxa de extração por troca iônica depende da área da superfície da fase aquosa em contato com a fase orgânica, dependendo assim da agitação entre as fases para maior contato. Porém o excesso de agitação pode causar efeito inverso, já que sob agitação excessiva pode ocorrer a formação de emulsões estáveis tornando assim a taxa de extração mais lenta (DUARTE, 2014).

1.10 EXTRAÇÃO SINÉRGICA

A extração sinérgica é caracterizada pelo uso de mais de um extratante que possuam componentes ativos diferentes entre si na operação, possibilitando um aumento da taxa de extração, comparada com o uso de cada um separadamente. O aumento da hidrofobia do complexo metálico de interesse devido ao uso de mais de um extratante no mesmo processo causa tal sinergia (SOUZA, 2015).

O fator de sinergismo (SF), pode ser calculado pela Equação 8, onde D_{AB} corresponde ao coeficiente de distribuição ao se utilizar os dois extratantes A e B juntos, D_A e D_B são os coeficientes ao utilizar apenas o extratante A e B, respectivamente (AGUILAR; COTINA, 2008).

$$SF = \frac{D_{AB}}{D_A + D_B} \quad 8)$$

Atualmente há diversos extratantes com diferentes composições químicas presentes no mercado, Tabela 2. Por meio da combinação de diferentes extratantes pode-se obter diferentes composições de fase orgânica, sendo possível assim a obtenção de sinergia para o processo de extração por solvente (BRAGA, 2015).

Guimarães e Mansur, (2017)Marcelo Mansur (2015) estudaram a sinergia aplicada a separação de níquel e cálcio ao misturar Cyanex 272 e D2EHPA, realizando os experimentos a 25°C e variando o pH de 3,5 a 7,0. Verificou que para pH maiores do que 4,5 ocorreu a extração sinérgia do cálcio, e para pH acima de 5,5, ocorreu do níquel

Em outro estudo envolvendo sinergismo, Braga (2015) utilizou os extratantes Cyanex 272, D2EHPA e P507 em diferentes misturadas para a extração doeurópio e gadolínio em meio clorídrico. Braga obteve efeitos sinérgicos ao usar D2EHPA e Cyanex 272.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi avaliada a separação do cobalto do níquel a partir de um liquor ácido industrial sintético que apresenta sete diferentes metais em solução sulfúrica, por meio da técnica de extração por solvente, utilizando diferentes concentrações de CYANEX 272 e IONQUEST 290 como componentes da fase orgânica.

2.1.MATERIAIS

Para os experimentos de extração realizados no laboratório utilizou-se os seguintes equipamentos

- Béqueres de 250 mL
- Agitador magnético
- Chapa de aquecimento
- pHmômetro
- Termômetro
- Fúnil de decantação
- Papel de filtragem rápida
- ICP modelo Agilent 710 ICP-OES

2.2.FASE AQUOSA

Neste trabalho a solução aquosa foi preparada reproduzindo em laboratório um liquor ácido industrial proveniente de um processo de lixiviação, por meio da dissolução de sais de sulfatos hidratado de níquel, cobalto, manganês, magnésio, cobre, zinco e cálcio com ácido sulfúrico 1 molar. Os sais utilizados para cada metal e as concentrações de cada metal presente na solução aquosa são apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5: Metais e seus sulfatos correspondentes utilizados para composição da fase aquosa dos experimentos realizados.

Metal	Sulfato correspondente
Ni	NiSO ₄ .6H ₂ O
Co	CaSO ₄ .7H ₂ O
Mn	MnSO ₄ .1H ₂ O
Mg	MgSO ₄ .1H ₂ O
Cu	CuSO ₄ .5H ₂ O
Zn	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Ca	CaSO ₄ .2H ₂ O

Tabela 6: Concentração de cada metal presente na fase aquosa dos experimentos realizados.

Metal	Concentração (mg/L)
Ni	88000
Co	2950
Mn	550
Mg	3034
Cu	250
Zn	66
Ca	500

A solução usada como fase aquosa foi baseada nas concentrações de diferentes metais presentes em um liquor industrial, proveniente de um processo de lixiviação ácida em tanques pressurizadas, HPAL.

A solução obtida após a mistura dos sete sulfatos, por apresentar altas concentrações de diferentes sais, foi submetida a aquecimento e agitação magnética simultaneamente durante vinte e quatro horas para ocorrer a total dissolução.

2.3. FASE ORGÂNICA

Os extratantes orgânicos utilizados na formação da fase aquosa foram o CYANEX 272, de fabricação da empresa Cytec, e IONQUEST 290, da Solvay. Estes extratantes foram diluídos com querosene, na proporção volumétrica de 20/80.

Em cada processo foram utilizadas diferentes composições da fase orgânica, combinando os dois solventes diluídos em querosene, como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Proporção dos componentes usados na composição da fase orgânica em cada experimento realizado

Experimento	Ionquest 290 (% L)	Cyanex 270 (% L)	Querosene (% L)
1	20	0	80
2	16	4	80
3	12	8	80
4	8	12	80
5	4	16	80
6	0	20	80

2.4. PROCEDIMENTO

Os procedimentos realizados em cada experimento para o processo de extração em laboratório estão exemplificados na Figura 11.

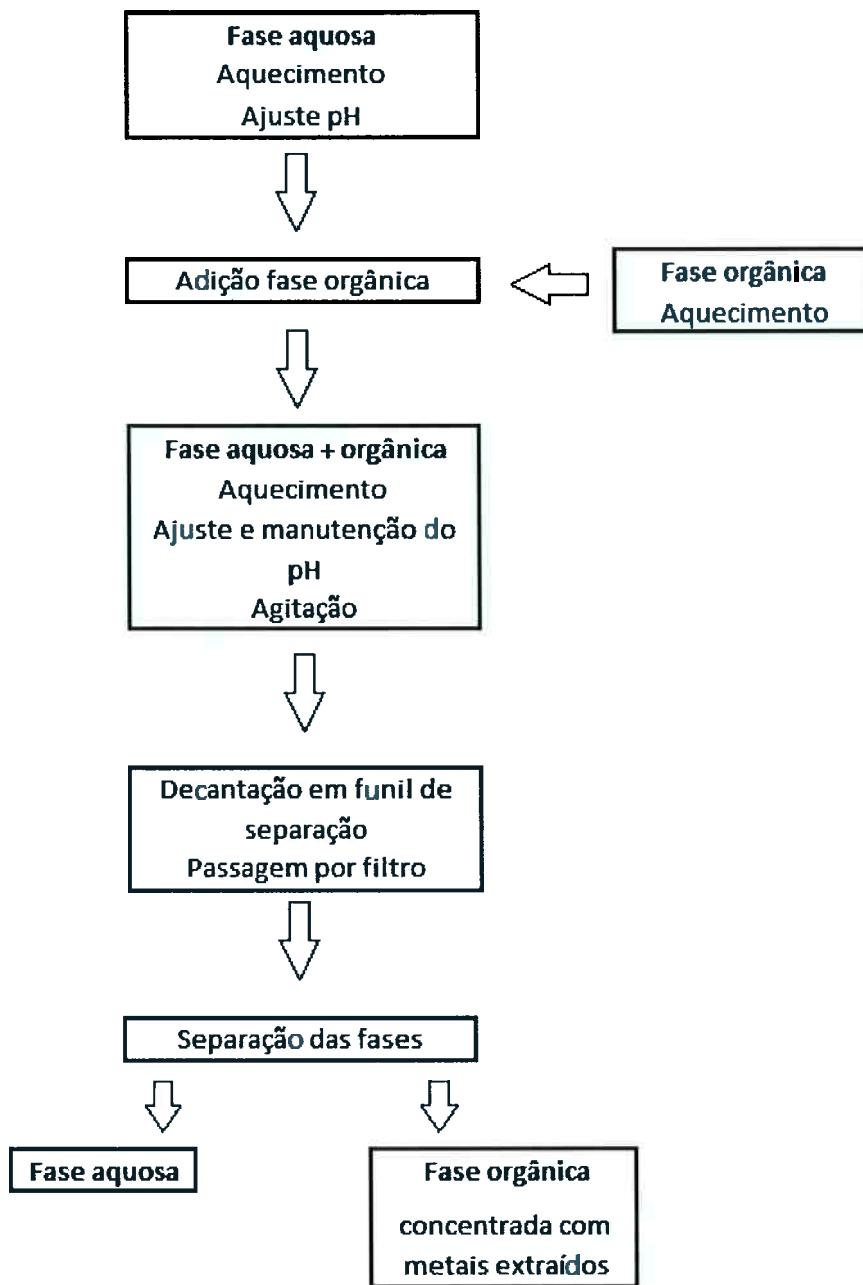


Figura 11: Etapas do processo de extração por solvente realizadas no laboratório

Primeiramente mediu-se um volume de 120 mL da fase aquosa por meio de uma proveta e então o transferiu para um bêquer de 250 Ml e ajustou seu pH para 5,2 utilizando solução de 10M de NaOH.

O bêquer foi posicionado em cima de uma chapa de aquecimento, mantida a 65°C durante todo o experimento.

Um agitador magnético foi utilizado para promover o melhor contato entre as fases. Além disso, um pHmetro e um termômetro foram posicionados no béquer, como mostrado na Figura 12.

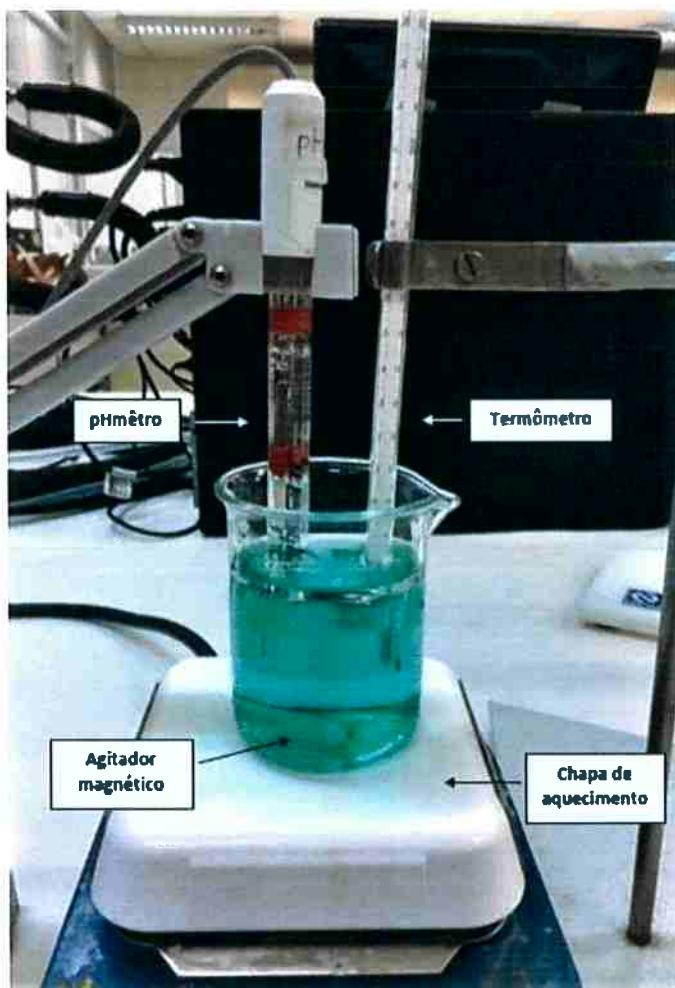


Figura 12: Posicionamento de materiais utilizados durante processo de extração

Um volume de 60 mL da solução orgânica foi medido em uma proveta e então aquecido separadamente, em um béquer de 250 mL, a 65°C para quando entrasse em contato com a aquosa, não houvesse diminuição da temperatura.

Assim, quando ambas as fases atingiram a temperatura proposta, a fase orgânica foi adicionada ao béquer contendo o aparato para o experimento e a fase aquosa.

A partir do momento do contato entre as fases começou-se a medir o tempo, e o contato, sob agitação, entre a fase aquosa orgânica foi mantido durante vinte minuto. A acidez das soluções em contato foi então ajustado de aproximadamente 4 para o valor de 5,2.

Devido à troca iônica entre as fases, o pH tende a diminuir ao longo do experimento, assim, utilizou-se uma solução de NaOH com concentração de 10 molar para manter o valor do pH igual a 5,2 ao longo da extração. Optou-se por uma concentração alta para que o volume não interferisse na proporção entre as fases. Em alguns casos, para um ajuste mais fino, utilizou-se a solução em concentrações menores, como 5 e 1 molar.

Logo no início do contato entre as fases, o pH diminui rapidamente devido à troca iônica intensa no início, porém ao longo do experimento nota-se que o valor da acidez passa a se manter estável, sendo possível assim manter o valor do pH em 5,2 mais facilmente.

O valor do pH para os processos de extração foi determinado de acordo com dados obtidos na literatura. De acordo com dados publicados por Kang e colaboradores (2010), foi possível obter a extração máxima de cobalto utilizando-se Cyanex 272 na faixa de pH de 5 à 5,6. Assim, para os experimentos presentes foi utilizado o valor intermediário de 5,2.

Após vinte minutos de extração, o conteúdo do béquer foi transferido para um funil de separação e com a solução em repouso, esperou aproximadamente 20 minutos para que ocorresse a separação das fases, observada na Figura 13.

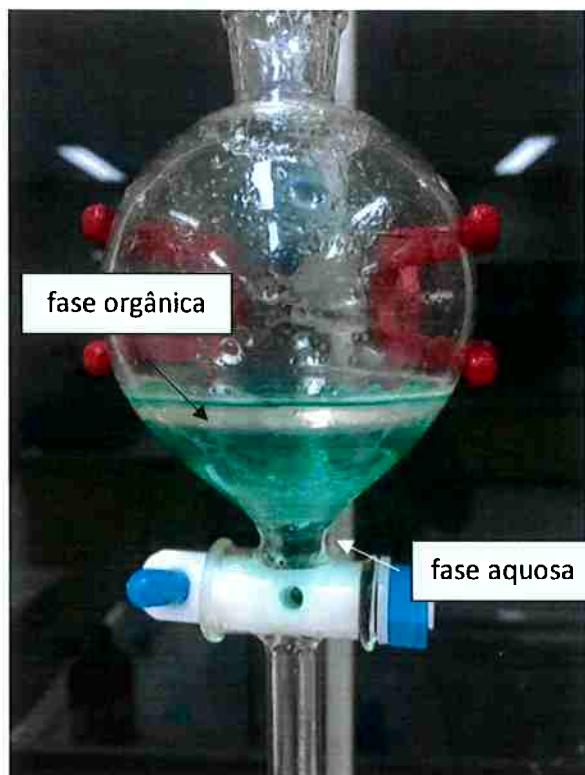


Figura 13: Detalhe das fases imiscíveis formadas após o processo de extração, na qual a fase orgânica enriquecida com os metais de extração se encontra em cima, e a fase aquosa empobrecida em baixo.

A partir deste momento percebe-se claramente que há uma concentração de cobalto na fase orgânica, que inicialmente era incolor, e após o processo de extração apresenta a coloração azul.

Assim, com a utilização de um papel filtro, e abrindo a torneira do funil de decantação, a fase aquosa que se encontrava embaixo da orgânica foi recolhida e armazenada em um devido frasco para posterior análise, como mostrado na Figura 14. A fase orgânica remanescente no funil também foi transferida e armazenada em um frasco.



Figura 14: Aparatos utilizados para separação fase aquosa da orgânica após o processo de extração.

Após a obtenção da fase aquosa e orgânica de cada um dos seis experimentos, as fases aquosas foram analisadas em um Espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) presente no laboratório LAREX da USP, para assim obter a concentração do níquel, cobalto, manganês, magnésio, cobre, zinco e cálcio presentes na fase aquosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aliquotas de cada experimento foram analisadas no ICP e os dados tratados e estudados, sendo mostrados e discutidos abaixo. Com os dados obtidos foi possível calcular coeficiente de distribuição, porcentagem fator de separação e porcentagem de extração para análise da viabilidade do processo, condição e extratante.

A Tabela 8 apresenta os volumes das fases aquosas e orgânicas em cada experimento, nos quais variou a concentração dos extratantes, como apresentados na Tabela 7. Por meio desses dados é possível perceber que apesar de a relação volumétrica A/O pré-determinada ser igual 2, ocorreram pequenas variações nos experimentos antes da expressão, devido a imprecisão no momento de medir os volumes, após a extração devido à evaporação durante o processo de extração sob aquecimento, e devido à adição de soluções aquosas para o ajuste da acidez da solução.

Tabela 8: Volume das fases aquosas e orgânicas antes e depois da extração, e o pH de equilíbrio em cada experimento.

Experimento	Volume fase aquosa antes da extração	Volume fase orgânica antes da extração	pH	Temperatura (°C)	Volume fase aquosa depois da extração	Volume fase orgânica depois da extração
	(mL)	(mL)			(mL)	(mL)
1	128,1	64,0	5,21	65	118,0	60,5
2	121,5	60,75	5,25	66	105,1	62,5
3	121,4	60,7	5,24	64	102,5	57,0
4	123,0	61,5	5,28	64	109,1	58,1
5	121,0	60,5	5,18	65	107,5	60,5
6	120,1	60,0	5,27	65	107,2	47,1

As Tabela 9 e Tabela 10 apresentam os dados obtidos no ICP de concentração de cada um dos metais presentes na fase aquosa e orgânica após o processo de extração respectivamente.

Tabela 9: Concentração de cada elemento químico presente na fase aquosa de cada experimento

Experimento	Concentração na fase aquosa após extração (mg/mL)						
	Ni	Co	Mg	Ca	Cu	Mn	Zn
1	74,88	0,03	1,54	0,00	0,00	0,00	0,00
2	78,89	0,02	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00
3	83,92	0,10	1,44	0,00	0,00	0,00	0,00
4	73,70	0,06	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00
5	77,35	0,04	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00
6	78,16	0,18	2,09	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 10: Concentração de cada elemento químico presente na fase orgânica de cada experimento

Experimento	Concentração na fase orgânica após extração (mg/mL)						
	Ni	Co	Mg	Ca	Cu	Mn	Zn
1	40,14	6,19	3,42	1,06	0,53	1,16	0,14
2	38,53	5,69	4,73	0,97	0,49	1,07	0,13
3	36,51	6,11	3,87	1,06	0,53	1,17	0,14
4	48,12	6,14	4,43	1,06	0,53	1,17	0,14
5	38,56	5,82	4,25	1,00	0,50	1,10	0,13
6	46,73	7,13	2,99	1,28	0,64	1,40	0,17

Como a intenção deste trabalho é analisar a separação do cobalto em relação ao níquel, trataremos a partir de então os dados destes dois elementos e suas análises.

O coeficiente de distribuição foi calculado pela equação 2 para os dois elementos químicos em análise, níquel e cobalto, apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Coeficiente de distribuição do níquel e cobalto em cada experimento realizado

Experimento	Coeficiente de distribuição	
	Ni	Co
1	0,54	218,90
2	0,49	233,84
3	0,44	62,37
4	0,65	99,38
5	0,50	132,01
6	0,60	40,73

O coeficiente D permite calcular a eficiência do processo em questão, sendo que quando maior o valor de D, mais eficiente foi o processo para a extração metálica desejada. Os coeficientes de distribuição do cobalto apresentaram valores com ordem de grandeza 10 vezes maiores do que os coeficientes do níquel. Com isso, avalia-se que houve uma maior distribuição de cobalto na fase orgânica após a extração em comparação com a distribuição do níquel, o qual ficou mais concentrado na fase aquosa em todos os experimentos.

Os fatores de separação de cada experimento, calculados pela equação 3, são apresentados na Tabela 12. Nos seis experimentos foram obtidos fatores de separação maiores do que 1, ou seja, em todos eles a separação do cobalto em relação ao níquel, da fase aquosa, foi efetiva, validando até então o processo como viável para o propósito deste estudo.

Tabela 12: Fator de separação do cobalto em relação ao níquel nos diferentes experimentos em pH 5,2 e 65°C

Experimento	Co/Ni
1	408,35
2	478,72
3	143,36
4	152,21
5	264,85
6	68,12

Para melhor visualização dos dados obtidos em função da composição da fase orgânica, os gráficos apresentados nas

Figura 15 e Figura 16 mostram a variação do coeficiente de distribuição e o fator de separação do cobalto do níquel em função da porcentagem volumétrica do Cyanex 272 utilizados em cada experimento.

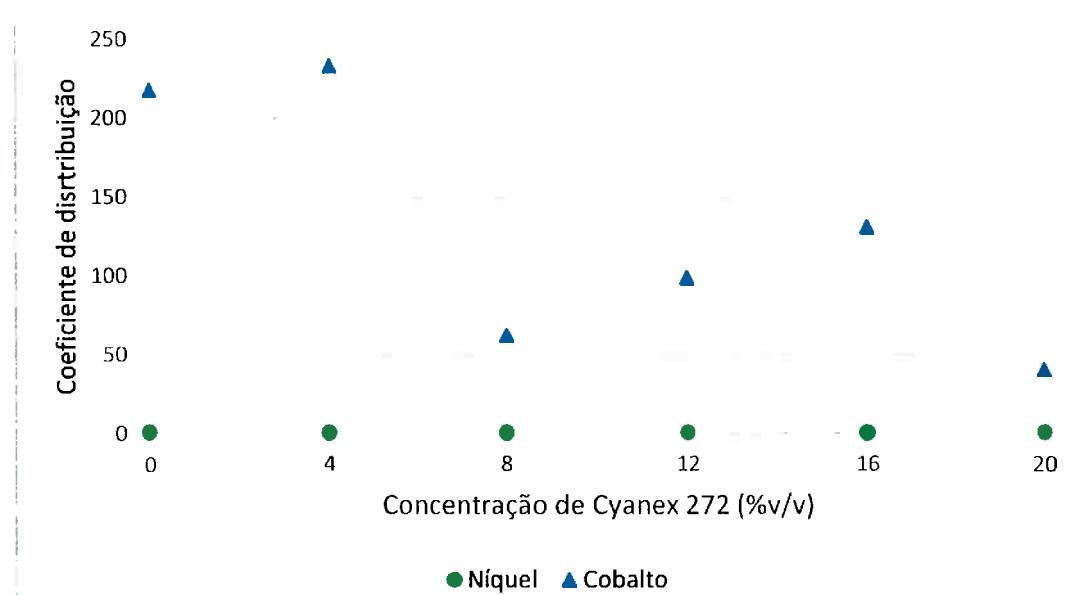


Figura 15: Coeficiente de distribuição de Ni e Co em relação à porcentagem volumétrica de Cyanex 272 e Ionquest 290 utilizados na fase orgânica no pH 5,2, relação A/O igual a 2/1 e 65°C

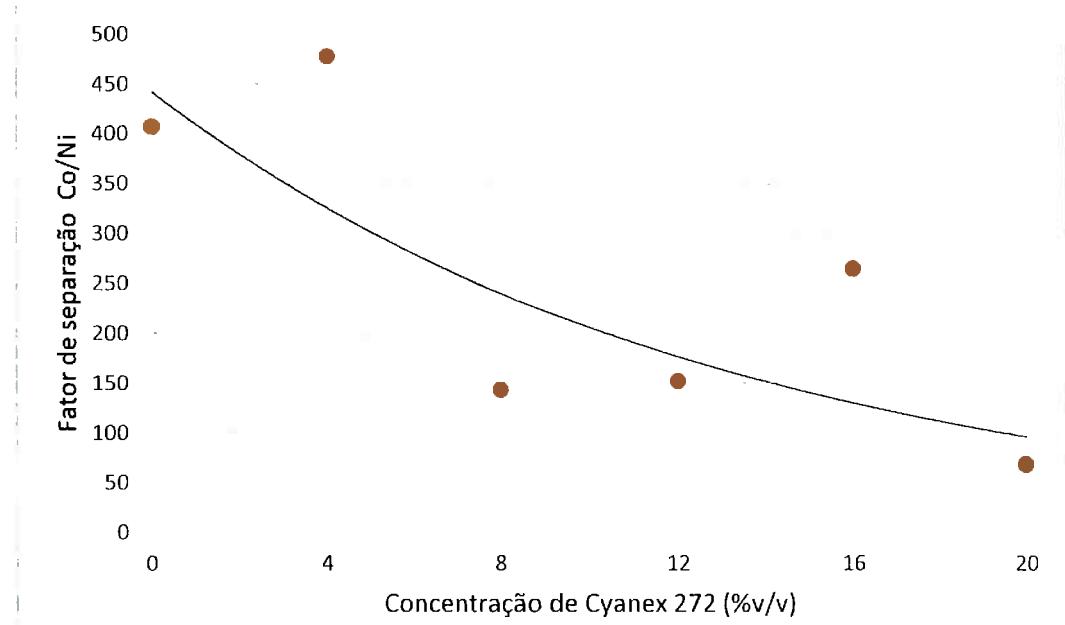


Figura 16: Fator de separação de Co em relação ao Ni em função da proporção volumétrica de Cyanex 272 utilizada na composição da fase orgânica no pH 5,2, relação A/O igual a 2/1 e 65°C

De acordo com os dados da Tabela 12 e Figura 16 observa-se que os experimento 1 e 2 apresentaram os maiores valores do fator de separação, 408,35 e 478,72 respectivamente. Portanto mais fácil ocorre a separação do cobalto do níquel utilizando 80% de Ionquest 290 e 20% de querosene; e 4% Cyanex 272, 16% Ionquest 290 e 20% de querosene como composição volumétrica da fase orgânica.

Porém, o fator de separação apresentou valores maiores do 1 em todos os experimentos realizados, assim a separação do cobalto do níquel ocorre em todas as proporções volumétricas dos extratantes testadas.

Por meio da linha de tendência obtida pela Figura 16 e dados discutidos anteriormente percebe-se que a composição da fase orgânica influenciou diretamente no fator de separação do cobalto em relação ao níquel. Quanto mais concentrada for a fase orgânica em Ionquest 290 (mantendo diluição de 80% em querosene), maiores valores de fator de separação são obtidos, em comparação com a utilização do Cyanex 272.

A porcentagem de extração foi calculada a partir da equação 6, pois se trata de extrações em que $A/O \neq 1$, e apresentada na Tabela 13, e em função da composição da fase orgânica na Figura 17.

Tabela 13: Porcentagem de extração de cada elemento químico presente na fase aquosa em cada experimento

Experimento	Elemento químico						
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
1	21,14	99,09	52,63	100,00	100,00	100,00	100,00
2	19,63	99,15	77,34	100,00	100,00	100,00	100,00
3	17,87	96,89	57,25	100,00	100,00	100,00	100,00
4	24,61	98,03	67,52	100,00	100,00	100,00	100,00
5	19,95	98,51	67,59	100,00	100,00	100,00	100,00
6	23,01	95,32	41,69	100,00	100,00	100,00	100,00

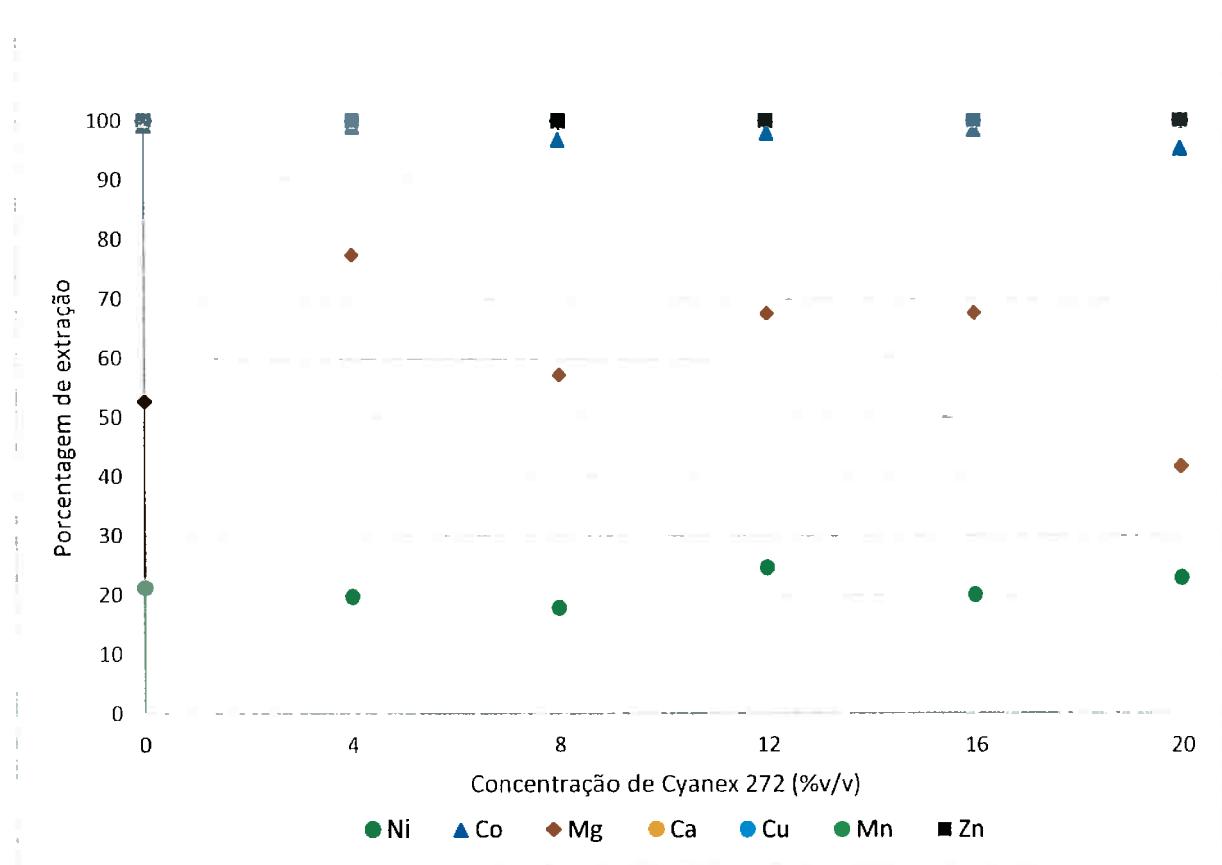


Figura 17: Porcentagem de extração metálica dos metais presentes inicialmente na fase aquosa em função da proporção volumétrica de Cyanex 272 utilizada na composição da fase orgânica no pH 5,2; relação A/O igual a 2/1 e 65°C

Nota-se que a extração cálcio, cobre, magnésio e zinco foi de 100% em todos os experimentos. O níquel apresentou uma maior variação nos valores obtidos, tendo variado em até 6,75% entre o maior e menor valor obtido. O cobalto também sofreu uma variação, porém menor, 3,83%, na entre o maior e menor valor obtido em função da porcentagem de Cyanex 272 utilizado. Para melhor visualização e análise da separação do níquel em relação ao níquel a Figura 18 apresenta o gráfico de extração apenas destes dois elementos, foco deste estudo.

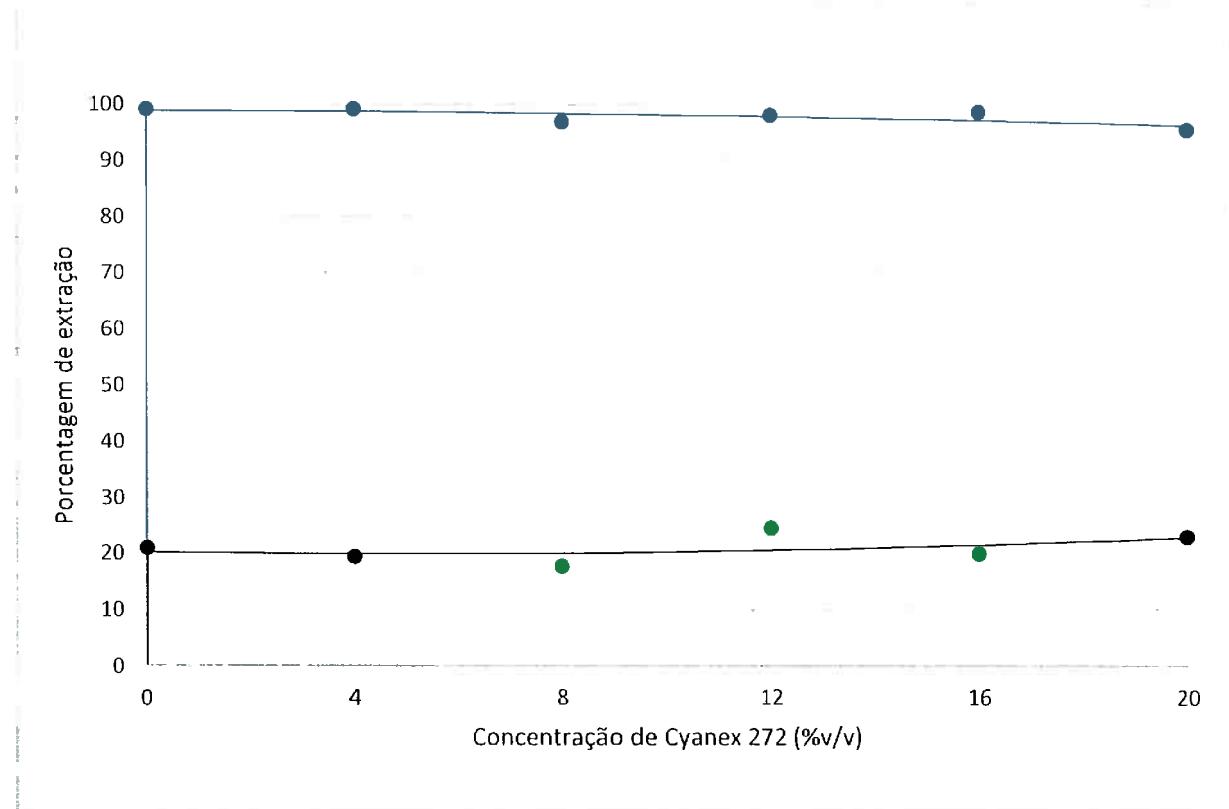


Figura 18: Porcentagem de extração do níquel e cobalto em função da proporção volumétrica de Cyanex 272 utilizada na composição da fase orgânica no pH 5,2; relação A/O igual a 2/1 e 65°C

Apesar do Cyanex 272 e Ionquest 290 apresentarem o mesmo componente ativo, há uma diferença na concentração em cada, devido à variação de concentração apresentada por cada. O Cyanex 272 produzido pela CYTEC apresenta concentração de 85% do composto químico, ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinico, enquanto o Ionquest 290, produzido pela Solvay's apresenta 95%.

Assim, esperava-se uma diminuição contínua da extração em função do aumento da proporção do Cyanex 272, porém não se observou tal influência nos dados obtidos. Esse resultado pode ser justificado pelo fato de os experimentos terem apresentado uma certa variação do valor do pH, como mostrado nos dados da Tabela 8. Eles foram mantidos em valores aproximados de 5,2, porém apresentaram certa variação. Outro fator que interferiu foi a adição de soluções de NaOH para a correção e manutenção do pH, alterando assim a proporção entre as fases.

Todos os experimentos apresentaram altos valores de extração do cobalto, todos acima de 95%. Já o níquel apresentou extração menor, por volta de 21%. A presença dos demais metais interfere na extração do cobalto, diminuindo assim a extração desse.

O fato de ter-se obtido maiores valores de fator de separação do cobalto em relação ao níquel, conforme Tabela 12, ao se utilizar uma maior proporção volumétrica de Ionquest 290 na composição da fase orgânica, propõe-se a possibilidade e viabilidade de uma mudança de extratante diluído utilizado em um processo industrial de extração por solvente.

Ao variar a composição da fase orgânica foram obtidas pequenas variações de extração entre o níquel e cobalto, as quais podem ter sido causadas por erros humanos na medição das fases e manutenção da acidez da solução. Assim é possível alterar o extratante utilizado na fase orgânica gradativamente por outro, o Cyanex 272 pelo Ionquest 290 de forma gradativa, sem ter que interromper toda a cadeia de extração. Tal mudança pode ocorrer na fase de re-extração, em que a fase orgânica após tratamento retorna ao ciclo de extração.

Devido as perdas de eficiência sofridas pelo extratante, causadas pela sua solubilização na fase aquosa e degradação após uso contínuo, é possível assim a substituição gradativa pelo Ionquest 290, sendo esse adicionado de forma fracionada à solução da fase orgânica, até que então essa seja composta posteriormente 20% pelo Ionquest 290 e 80% pelo querosene. Assim, não ocorre paralisação e nem perda de produtividade no processo.

De acordo com a Figura 6 apresentada na literatura, em pH 5,2 a extração esperada de Co^{2+} é de aproximadamente 90%, já o de Ni^{2+} é 0. Porém os experimentos feitos para a obtenção de tais dados foram realizados sob às seguintes condições fisico-químicas:

- A/O=1
- Temperatura: 50°C
- Tempo de contato: 5 minutos
- 90% de diluição do Cyanex 272
- Soluções aquosas apresentando apenas um metal em sua composição

Dentre os testes realizados neste estudo, o experimento 6 é o único que utilizou 20% de Cyanex 272 como componente da fase orgânica, e 80% de diluição em querosene. Assim é possível a comparação dos fatores que influenciam o processo de extração por solvente comparando apenas o experimento 6 com os dados publicados pelo produtor do extratante.

O experimento realizado utilizando Cyanex 272 (20% v/v) apresentou 23% de extração do Ni^{2+} e 95,32% do Co^{2+} , valores maiores do que os esperados, de acordo com a Figura 6. O experimento 6 foi realizado sob os seguintes parâmetros:

- A/O=2
- Temperatura: 65°C
- Tempo de contato: 15 minutos
- 80% de diluição do Cyanex 272.

Comparando os dados obtidos no experimento 6 e os fatores e suas respectivas influências apresentadas na literatura deste estudo, o tempo de contato e de temperatura causam um aumento na eficiência no processo de extração, conforme analisado nos experimentos. Já a diminuição da relação A/O e a concentração do extratante tendem a aumentar a extração teoricamente, porém não foi observado tal diminuição nos experimentos realizados.

Assim, verifica-se que apesar do volume da fase orgânica ser menor do que da fase aquosa, e o extratante apresentar menor concentração de solvente nos experimentos realizados, a influência da temperatura e tempo de contato entre as duas fases prevaleceram, elevando assim os valores de extração obtidos.

4. CONCLUSÕES

O método de extração por solvente se mostrou eficiente para a separação do cobalto em relação ao níquel da fase aquosa nas condições físico-químicas determinadas e para as seis diferentes proporções volumétricas dos dois solventes utilizados na composição da fase orgânica, pois obteve-se fator de separação maior do 1 em todos.

Apesar de todos terem apresentado fator de separação maior do 1, nos experimentos que utilizaram 20% de Ionquest 290 com 80% de querosene, e 16% de Ionquest 290, 4% de Cyanex 272 com 80% de querosene, foram obtidos os maiores valores de fator de separação, indicando assim maior eficiência na extração requerida.

Assim, visando uma substituição de Cyanex 272 por Ionquest 290, diluídos em querosene, como componentes da fase orgânica propõe-se que essa substituição ocorra entre a fase de reextração e de regeneração da fase orgânica. Ao invés da fase orgânica original, após a devida regeneração, retornar ao ciclo industrial de extração, esta pode ser devidamente descartada e então substituída por uma nova fase orgânica composta pelo Ionquest 290. Assim, após sucessivas substituições, a fase orgânica será composta pelo novo extratante desejado, sem ter sido necessária a interrupção do processo.

5. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros propõe-se a realização dos ensaios de extração em diferentes valores de pH para a obtenção de curvas de extração dos cátions metálicos contidos no liquor sintético sulfúrico utilizando-se 20% Ionquest 290 com 80% de querosene, e 20% Cyanex 272 com 80% de querosene, A/O igual a 1 e temperatura de 65°C.

A partir das curvas de extração de cada solvente obtidas anteriormente, avaliar em pH qual foi possível a obtenção de maior porcentagem de extração de cobalto e menor de níquel e dos outros metais presentes na solução. A partir desse valor realizar novamente os experimentos diferindo a composição fase orgânica, como realizado neste estudo.

Além disso, propõe a análise de sinergia utilizando outro solvente na composição da fase orgânica com Ionquest 290 e querosene, como DEHPA, que apresenta outro componente ativo.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR, M.; COTINA, J. L. **Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials.** 1 ed ed. Nova Iorque: CRC Press, 2008.
- ALIPRANDINI, P. **O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel.** On: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- AVILA, M. et al. Hydrometallurgy Zinc recovery from an effluent using Ionquest 290 : From laboratory scale to pilot plant. **Hydrometallurgy**, v. 107, n. 3–4, p. 63–67, 2011.
- BERGAMINI, M. F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclet. Quím.**, v. 31, n. 2, p. 45–52, 2006.
- BLAIS, J. et al. Metals precipitation from effluents: review. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 12, n. 3, p. 135–149, 2008.
- BRAGA, F. DA S. **Estudo do efeito sinérgico na extração por solventes de gadolínio e európio em meio clorídricoJornada de Iniciação Científica.** São Paulo: CETEM/MCTI, 2015.
- CIMINELLI, V. S. T. **Tendências Tecnológicas Brasil 2015 - Geociências e Tecnologia Mineral.** 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007, 2006.
- COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 73, n. Complete, p. 229–238, 2013.
- COSTA, R. DE S.; MENDES, F. D. **Processo híbrido de resinas de troca iônica na recuperação seletiva de níquel e cobalto de efluentes de lixiviaçãoBrasil**, 2007.
- CYTEC INDUSTRIES INC. **Cyanex 272 Data Sheet** Estados Unidos, , 2008.
- DALVI, A. D.; BACON, G. D.; OSBORNE, R. C. **The Past and the Future of Nickel LateritesPDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange** Ontario, 2004.
- DOYLE, F. M.; LIU, Z. The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu²⁺ and Ni²⁺. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 258, n. 2, p. 396–403, 2003.

DUARTE, H. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido na extração de íons de cobalto usando ácido fosfínico.** São Paulo: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2014.

FERNANDES, F. R. C. **Tendências tecnológicas Brasil 2015: geociências e tecnologia mineral.** Rio de Janeiro: SGB/CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 2007.

FLETT, D. S. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy : a review. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 12, p. 81–91, 2004a.

FLETT, D. S. Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review. **Chem. Sustain. Dev.**, v. 12, p. 81–91, 2004b.

GOMES, R. A. M. **Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Niquelândia.** Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

GUIMARÃES, A. S.; MANSUR, M. B. Solvent extraction of calcium and magnesium from concentrate nickel sulfate solutions using D2HEPA and Cyanex 272 extractants. **Hydrometallurgy**, v. 173, p. 91–97, 2017.

GUPTA, C. K. **Chemical Metallurgy: Principles and Practice.** India: ed. Wiley, 2006.

JIMÉNEZ, M. M. C. **Separação e purificação de metais presentes em placas de circuito impresso de computadores descartados utilizando-se extração por solventes.** São Paulo: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2015.

KAPUSTA, J. P. T. Cobalt production and markets: A brief overview. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 58, n. 10, p. 33–36, 2006.

MANTOVANI, C. DE C. **Uso da extração acelerada por solvente (ASE) para determinação cromatográfica de analitos de cocaína e tetraidrocannabinol em amostras de mecanismo.** São Paulo: Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2014.

MESQUITA, M. C. **Exração de cobalto (II), ferro (III) e níquel (II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli (óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato.** Viçosa: Univeraidade Federal de Viçosa, 2010.

MORAIS, C. A. DE; ALBUQUERQUE, R. O. DE; LADEIRA, A. C. Q. Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 8, p. 9–17, 2014.

OLIVEIRA, S. M. B. Estágio atual do conhecimento a cerca do minério laterítico. **Revista do Instituto Geológico, Volume 8-11**, p. 49–57, 1990.

PAPADOPOULOS, A. et al. Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. **Separation and Purification Technology**, v. 39, n. 3, p. 181–188, 2004.

RICKELTON, W. A.; NUCCiarone, D. **Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt**. Ontario: The Metallurgy Societyof CIM, 1997.

RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. **Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy**. Ottawa: Elsevier Scientific Publishing Company, 1984.

RYDBERG, J. **Solvent Extraction Equilibria**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. v. 4

SANTANILLA, A. J. M. **Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

SIQUEIRA, D. F.; LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral**BrasíliaDepartamento Nacional de Produção Mineral, , 2014. Disponível em:
[<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/cobalto-sumario-mineral-2014>](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/cobalto-sumario-mineral-2014)

SOCORRO, C. Níquel. In: **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2009. p. 258–273.

SOUZA, M. F. A. **Extração por Solventes Sinérgica aplicada à Separação Níquel/Cálcio utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2HEPA**. Belo Horizon: Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

TRINDADE, R. DE B. E. et al. Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. In: **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 59–94.

SILVA, Cristina Socorro da. Níquel. **Economia Mineral do Brasil – 2009.** Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)

KANG, J., et al., **Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272.** Hydrometallurgy, 2010. 168-171.