

ESTÊVÃO MAGNO RODRIGUES ARAÚJO

**TRATAMENTO DE LICOR SULFÚRICO RICO EM
NÍQUEL VISANDO À REMOÇÃO DE COBALTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Julho / 2012

Universidade Federal de Minas Gerais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

“TRATAMENTO DE LICOR SULFÚRICO RICO EM NÍQUEL VISANDO À
REMOÇÃO DE COBALTO”

Autor: Estêvão Magno Rodrigues Araújo

Orientadora: Prof^a. Adriane Salum

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

Julho / 2012

Há uma teoria que diz que se um dia alguém descobrir exatamente qual é o propósito do Universo e por que ele está aqui, ele desaparecerá instantaneamente e será substituído por algo ainda mais bizarro e inexplicável.

Há outra teoria que diz que isso já aconteceu.

Douglas Adams

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma tornaram este trabalho possível, que me apoiaram e incentivaram;

A Deus por estar sempre presente e por ter criado tantos mistérios;

Aos meus pais, Carlos e Maisa, por permitirem minhas escolhas e fornecerem todo o apoio que é necessário;

À Suely, por todo carinho e por toda ajuda sempre que possível;

À minha orientadora professora Adriane Salum, pela experiência, pela paciência e por sempre me apoiar;

À professora Tânia Miranda, à Cibele Konzen e ao Julio Balarini por participarem das discussões e sempre terem algo a acrescentar;

Ao Geraldo Luiz da Silva por sempre colocar algo a se pensar;

Aos amigos e colegas de laboratório por sempre ajudarem na hora do aperto e por deixarem que eu “invada” seus trabalhos, aprendendo mais a cada dia;

Aos meus irmãos Marina e Gabriel pelo companheirismo, pelos momentos juntos e pelas boas risadas;

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, ao CNPq, à Capes, à FAPEMIG e à PRPQ-UFMG por tornarem possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a extração de cobalto presente em um licor sintético rico em níquel, contendo aproximadamente 50g/L desse metal, 5,0g/L de cobalto e 11,3g/L de sódio, empregando-se a técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS). A técnica MLS consiste de uma emulsão primária, constituída pelo solvente contendo um surfatante e uma solução de reextração, dispersa em fase alimentação (licor), formando uma emulsão múltipla. Devido à posição com que cada fase aparece no sistema, elas são chamadas de fase interna (FI), fase membrana (FM) e fase externa (FE). Essa técnica apresenta elevada capacidade de extração conjugada a uma elevada seletividade. Sendo assim, o presente trabalho visava um esgotamento do licor em cobalto com a mínima extração de níquel possível, de modo a purificar o licor rico em níquel. Existem diversas variáveis que interferem na extração e na seletividade do processo, sendo que algumas delas foram investigadas neste trabalho. Os melhores resultados foram obtidos com as seguintes condições operacionais: pH da fase de alimentação = 4,5, concentração do extratante CYANEX[®] 272 = 1,2v/v (1,1% m/v), tempo de permeação = 40min, concentração do surfatante ECA 4360 na FM = 2,0% v/v, [H₂SO₄] na FI = 1,5mol/L e T = 40°C. Também foi investigada a extração em sistema multiestágio, avaliando-se, primeiramente, o esgotamento de cobalto da fase externa, alimentando-se emulsão primária fresca em corrente cruzada com o licor. Em termos da extração total ou acumulada, verificou-se que, após 4 estágios, atingiu-se 98% de extração e, com cinco, praticamente todo o cobalto presente no licor foi extraído (99,6%). Na sequência, foi avaliada a capacidade de extração da fase membrana reutilizada, alimentando-se sempre um licor novo, em corrente cruzada, com emulsão primária preparada a partir de fase membrana obtida após a desemulsificação e emulsionada com fase interna virgem. Foram investigados três estágios, sem que fosse verificada perda na capacidade de extração da fase membrana. E, finalmente, o licor e a emulsão primária foram alimentados em co-corrente, fazendo-se o esgotamento do licor em conjunção com a reutilização da fase membrana. Nesse sistema, um percentual de extração total de cobalto de 90% foi obtido em três estágios investigados, simulando uma operação contínua em misturadores-decantadores. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados apresentados no catálogo da Cytec, para a extração líquido-líquido, mesmo que para licores distintos, observa-se que a quantidade de extratante utilizada no sistema MLS é, neste caso, cerca de 3% da utilizada na extração líquido-líquido.

ABSTRACT

The cobalt extraction from a synthetic nickel-rich liquor, containing approximately 50g/L of nickel, 5.0g/L of cobalt and 11.3g/L sodium, using the liquid surfactant membrane technique (LSM), was evaluated in this study. A técnica MLS consiste de uma emulsão primária, constituída pelo solvente contendo um surfatante e uma solução de reextração, dispersa em fase alimentação (licor), formando uma emulsão múltipla. The LSM technique consists of an primary emulsion, constituted of the solvent phase containing a surfactant and the stripping solution, dispersed in the feed (liquor) phase, forming a multiple emulsion. Due to the position which each phase appears in the system, they are called the inner phase (IP), the membrane phase (MP) and the external phase (EP). This technique has a high extraction capacity coupled with a high selectivity. Thus, the aim of this study was the depletion of cobalt in order to purify a nickel-rich liquor with a minimum possible nickel extraction. There are several variables that affect the extraction and selectivity of the process, some of which were investigated in this work. The best results were obtained with the following operating conditions: pH of the feed phase = 4.5, concentration of the extractant Cyanex[®] 272 = 1.2v/v (1.1% w/v), permeation time = 40 min, concentration of the surfactant ECA 4360 in MP = 2.0% v/v, [H₂SO₄] in IP = 1.5mol/L and T = 40°C. The multistage extraction system was investigated, firstly, evaluating the depletion of cobalt from the external phase, with a cross-current contact of fresh primary emulsion and liquor. In terms of total or cumulative extraction, after four stages, the system reached 98% of extraction and with five stages practically all cobalt present in the liquor was extracted (99.6%). Further, the ability to extract of the reused membrane phase was evaluated, with a cross-current contact of a new liquor and primary emulsion prepared from the membrane phase after the demulsification and reemulsified with a virgin internal phase. Three stages were investigated, with no loss in the extraction capacity of the membrane phase. Finally, the liquor and the primary emulsion were put together by a co-current contact and the depletion of the liquor occurred in conjunction with the reuse of the membrane phase. In this system, a total of 90% of cobalt extraction was obtained in three investigated stages of a system which simulated a continuous operation in mixers-settlers. Comparing the results of this study with the results shown in the Cytec's catalog for solvent extraction, even for different liquors, it is observed that the amount of extractant used in the LSM system is, in this case, about 3% of that used in solvent extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Efeito do pH na extração de cobalto e níquel com CYANEX® 272, CYANEX® 301 e CYANEX® 302 (0,1mol/L), separadamente, a partir de fase aquosa contendo os dois metais em concentração de 0,005mol/L cada	8
FIGURA 2.2 – Estrutura do Aliquat 336.....	9
FIGURA 2.3 – Modelos esquemáticos de distribuição das fases das “ <i>Bulk Liquid Membranes</i> ”, em que F representa a fase alimentação, M, a fase membrana e R, a fase receptora: (a) sem a presença de um suporte e (b) com a presença de um suporte poroso para manter a estrutura	10
FIGURA 2.4 – Modelos esquemáticos de distribuição das fases para membranas líquidas suportadas, em que F representa a fase alimentação, M, a fase membrana e R, a fase receptora	11
FIGURA 2.5 – Modelos esquemáticos de distribuição das fases para membranas líquidas surfatantes, em que F representa a fase alimentação, M, a fase membrana e R, a fase receptora	11
FIGURA 2.6 – Esquema dos mecanismos de transporte do soluto através de membranas líquidas, em que S é o soluto a ser separado, E é o extratante, A são os ânions co-transportados ou agentes complexantes na fase interna, F é a solução alimentada, M é a fase membrana e R é a solução de reextração (fase receptora ou fase interna).....	13
FIGURA 2.7 – Esquema do posicionamento das fases em uma operação de membranas líquidas surfatantes	14
FIGURA 2.8 – Emulsões múltiplas A/O/A e O/A/O	14
FIGURA 2.9 – Fórmula estrutural do CYANEX® 272.....	17
FIGURA 2.10 – Tratamento de cobre utilizando o processos de membranas líquidas surfatantes	23
FIGURA 2.11 – Modelo da permeação de uma espécie metálica, a partir da fase aquosa, através de uma gota de emulsão.....	25
FIGURA 2.12 – Fórmula estrutural do TOA	29
FIGURA 2.13 – Fórmula estrutural do 8-HQ.....	31

FIGURA 3.1 – Reator utilizado nos ensaios	36
FIGURA 3.2 – Etapas do processo de membranas líquidas surfatantes	39
FIGURA 3.3 – Esquema de execução da avaliação do pré-equilíbrio	44
FIGURA 3.4 – Percentual de extração para o níquel e o cobalto, em meio sulfúrico, em relação ao pH do licor, utilizando CYANEX [®] 272 0,6mol/L em Exxsol D-80.....	48
FIGURA 3.5 – Efeito do aumento da concentração de extratante na curva log E <i>versus</i> pH de equilíbrio para extratantes catiônicos.	49
FIGURA 3.6 – Esquema dos fluxos das diferentes fases do processo multiestágio para esgotamento de cobalto no licor, utilizando uma emulsão primária limpa a cada nova permeação (corrente cruzada).....	55
FIGURA 3.7 – Fluxograma dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana sem <i>make up</i>	58
FIGURA 3.8 – Fluxograma dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana com <i>make up</i>	60
FIGURA 3.9 – Desenho esquemático dos fluxos do sistema operando com esgotamento do licor associado à reutilização de fase membrana	61
FIGURA 4.1 - Variação do pH com o tempo de permeação para ensaios sem controle de pH, com controle realizado pelo uso de uma solução tampão ácido cítrico/citrato de sódio 0,5mol/L e com ajuste de pH pela adição de solução de NaOH 8,9mol/L.....	71
FIGURA 4.2 – Variação do pH com o tempo de permeação para ensaios sem controle de pH e com controle realizado pelo pré-equilíbrio do extratante em que o pré-equilíbrio ocorreu pós preparação da fase membrana e anterior à preparação da fase membrana.....	73
FIGURA 4.3 – Resultados para extração de cobalto e níquel, no estudo da variação da concentração de extratante e pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,0% v/v de ECA 4360, 0,5mol/L de H ₂ SO ₄ , temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1	77
FIGURA 4.4 – Resultados para extração de Co, no estudo do tempo de permeação e do pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX [®] 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H ₂ SO ₄ , temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1.....	78

- FIGURA 4.5 – Concentração do Ni na fase interna, no estudo do tempo de permeação e do pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,2%v/v de CYANEX[®] 272, 3,0%v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1, comparativamente à concentração que este elemento apresentava inicialmente na fase externa..... 79
- FIGURA 4.6 – Curvas ajustadas para os resultados para extração de Co, no estudo do tempo de permeação (até 60min) e do pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1, com as estimativas até um tempo de permeação até 170min. 80
- FIGURA 4.7 – Quebra da membrana em função do tempo de permeação, para diferentes valores de pH, em um sistema Ni/Co, com 1,2%v/v de CYANEX[®] 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1..... 81
- FIGURA 4.8 – Resultados para extração de Co, no estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1 82
- FIGURA 4.9 – Resultados para extração de Ni, no estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1 82
- FIGURA 4.10 – Percentuais de quebra, no estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1 83
- FIGURA 4.11 – Variação dos percentuais de extração, recuperação e quebra para o níquel e para o cobalto com relação à temperatura, em um sistema Ni/Co, com 1,2%v/v de CYANEX[®] 272, 3,0%v/v de ECA 4360, 1,5mol/L de H₂SO₄, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1 85
- FIGURA 4.12 – Percentuais de extração e de recuperação de cobalto, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0%v/v de ECA 4360;

1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm) 87

FIGURA 4.13 – Percentuais de cobalto extraídos e recuperados, por estágio, com base na massa inicial de cobalto na fase externa e percentuais de extração e recuperação totais, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0%v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm) 88

FIGURA 4.14 – Percentuais de extração e de recuperação de níquel, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0%v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm) 89

FIGURA 4.15 – Percentuais de extração e de recuperação de cobalto, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0%v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação começando de 205rpm e ajustada para cada estágio)..... 90

FIGURA 4.16 – Percentuais de cobalto extraídos e recuperados, por estágio, com base na massa inicial de cobalto na fase externa e percentuais de extração e recuperação totais, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0%v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação começando de 205rpm e ajustada para cada estágio)..... 91

FIGURA 4.17 – Percentuais de extração e de recuperação de níquel, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0%v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação começando de 205rpm e ajustada para cada estágio)..... 91

FIGURA 4.18 – Resultados dos percentuais de extração e recuperação médios, para o níquel e o cobalto, por estágio, para os ensaios com fase membrana reutilizada sem <i>make up</i> (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX [®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H ₂ SO ₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)	94
FIGURA 4.19 – Resultados dos percentuais de extração e recuperação médios, para o níquel e o cobalto, por estágio, para os ensaios com fase membrana reutilizada com <i>make up</i> . (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX [®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H ₂ SO ₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)	94
FIGURA 4.20 – Resultados obtidos para o cobalto para cada estágio para a operação multiestágio (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX [®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H ₂ SO ₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)	97
FIGURA 4.21 – Percentuais globais de extração, recuperação e acúmulo de níquel na fase membrana para o sistema multiestágio proposto	98
FIGURA 4.22 – Fluxograma dos ensaios contínuos de extração líquido-líquido para o sistema cobalto/níquel com CYANEX [®] 272, realizados pela CYTEC	99
FIGURA 4.23 – Gráfico comparativo de extração e recuperação médias para o cobalto utilizando os surfatantes ECA 4360 e Infineum C9268	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Fórmulas estruturais do D2EHPA, PC-88A e CYANEX® 272.....	5
TABELA 2.2 – Fórmulas estruturais do CYANEX® 301 e do CYANEX® 302.	7
TABELA 2.3 – Valores de $pH_{1/2}$ para Ni^{2+} e para Co^{2+} e a diferença entre eles para a curva de equilíbrio obtida para a extração desses metais com CYANEX® 272, CYANEX® 301 e CYANEX® 302 (0,1mol/L), separadamente, a partir de solução aquosa contendo os dois metais em concentração de 0,005mol/L cada.	8
TABELA 2.4 – Nomes e estruturas dos reagentes CYANEX® 921 e CYANEX® 923.....	16
TABELA 2.5 – Concentração final da fase interna e percentual de extração para o níquel e o cobalto em função dos diferentes meios utilizados.	26
TABELA 2.6 – Melhores condições operacionais para a separação níquel/cobalto encontradas por Salum (1998).	27
TABELA 2.7 – Condições experimentais ótimas para separação níquel/cobalto encontradas por Kumbasar & Sahin (2008).	28
TABELA 2.8 – Condições estudadas por Kumbasar & Tutkun (2008) e melhores condições encontradas.	29
TABELA 2.9 – Percentuais de extração e seletividade para diferentes concentrações de soluto na FE.	30
TABELA 2.10 – Condições estudadas por Kumbasar & Kasap (2009) e as melhores condições encontradas.	32
TABELA 3.1 – Variáveis fixadas para avaliação da extração de cobalto e separação cobalto/níquel com controle de pH.	41
TABELA 3.2 – Condições estabelecidas para o estudo conjugado da concentração de extratante e pH do licor.	50
TABELA 3.3 – Condições estabelecidas para o estudo conjugado do tempo de permeação e do pH do licor.	51
TABELA 3.4 – Condições estabelecidas para o estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da quantidade de ácido sulfúrico na fase interna.	52

TABELA 3.5 – Condições estabelecidas para o estudo da temperatura do sistema durante a permeação.....	53
TABELA 3.6 – Variáveis dos experimentos realizados para limpeza do licor, mantendo-se a mesma velocidade de permeação em todas as etapas.....	55
TABELA 3.7 – Variáveis dos experimentos realizados para limpeza do licor, variando-se a velocidade de permeação para cada etapa.	56
TABELA 3.8 – Variáveis dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana sem <i>make up</i>	57
TABELA 3.9 – Variáveis dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana com <i>make up</i>	59
TABELA 3.10 – Condições experimentais para o sistema multiestágio co-corrente com corrente cruzada.....	62
TABELA 3.11 – Condições experimentais para os ensaios visando avaliar a possibilidade de uso do Infineum C9268 como surfatante, para o sistema MLS envolvendo a separação Ni/Co, em substituição ao ECA 4360.....	63
TABELA 4.1 – Variáveis fixadas para avaliação da extração de cobalto e separação cobalto/níquel sem controle de pH.	67
TABELA 4.2 – Resultados encontrados para o estudo do controle de pH.	69
TABELA 4.3 – Resultados obtidos para a extração e recuperação de cobalto e níquel em ensaio com controle de pH utilizando-se o par tampão ácido cítrico / citrato de sódio 0,5mol/L.	69
TABELA 4.4 – Percentuais de extração e recuperação para o níquel e o cobalto utilizando gotejamento de solução de NaOH 9mol/L no controle do pH.....	71
TABELA 4.5 – Melhores condições operacionais determinadas para a extração de cobalto no sistema níquel/cobalto com 50g/L de Ni e 5,0g/L de Co.....	86
TABELA 4.6 – Parâmetros utilizados na investigação da reutilização da fase membrana.....	93
TABELA 4.7 – Quantidade de ensaios por estágio nos ensaios com e sem <i>make up</i> , visando à reutilização da fase membrana.....	93
TABELA 4.8 – Percentuais de quebra médios, por etapa, para a reutilização da fase membrana, com e sem <i>make up</i>	95

TABELA 4.9 – Comparação entre membranas líquidas surfatantes (MLS) e extração líquido-líquido (SX).	100
TABELA 5.1 – Parâmetros fixados nos ensaios realizados neste trabalho.	102
TABELA 5.2 – Melhores condições operacionais dos parâmetros investigados para a extração de cobalto e separação níquel/cobalto a partir de um licor sintético rico em níquel (50g/L), contendo 5,0g/L de cobalto.	102

NOMENCLATURA

%E	percentual de extração
%m/m	percentual massa por massa
%R	percentual de recuperação
%REX	percentual de reextração
%v/v	percentual volume por volume
[M]	concentração de um dado metal
BHL	balanço hidrofílico-lipofílico
BLM	<i>bulk liquid membrane</i>
CYANEX [®] 272	ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
ECA 4360	n-oligo(etilenoimina)succinimida-poliisobutileno
EP	emulsão primária
FE	fase externa
FI	fase interna
FM	fase membrana
m	massa
M	metal
MLS	membrana líquida surfatante
MLSp	membrana líquida suportada
V	volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Níquel e Cobalto.....	4
2.1.1	Extratantes para a separação níquel-cobalto	4
2.2	Membranas Líquidas Sulfatantes	9
2.2.1	Constituintes do processo MLS de extração	14
2.2.2	Etapas do processo	19
2.2.3	Quebra e inchamento.....	21
2.2.4	Operações em sistemas contínuos	22
2.3	Separação Níquel-Cobalto Utilizando Membranas Líquidas Sulfatantes	26
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Materiais.....	35
3.1.1	Equipamentos	35
3.1.2	Reagentes	36
3.1.3	Preparo de soluções	37
3.2	Etapas dos Ensaios de Membranas Líquidas Sulfatantes.....	39
3.2.1	Obtenção da emulsão primária	39
3.2.2	Etapa de permeação.....	40
3.2.3	Decantação e separação de fases	45
3.2.4	Coalescência e separação das fases interna e membrana	45
3.3	Investigação das Melhores Condições de Operação	46
3.3.1	Investigação da concentração de extratante a ser adicionada à fase membrana e do pH do licor.....	46
3.3.2	Investigação do tempo de permeação e do pH do licor.....	50
3.3.3	Concentração de surfatante na fase membrana e de ácido na fase interna.....	51
3.3.4	Estudo da temperatura do sistema durante a permeação	52
3.4	Tratamento em Processos Multiestágio.....	53
3.4.1	Esgotamento de cobalto no licor	54
3.4.2	Ensaios de reutilização da fase membrana	56
3.4.3	Esgotamento em cobalto do licor utilizado, em sistema multiestágio, com reutilização da fase membrana	60
3.5	Avaliação do uso de Infineum C9268 como surfatante em substituição ao ECA 4360	63
3.6	Métodos Analíticos.....	63
3.6.1	Espectrofotometria de absorção atômica.....	64
3.6.2	Espectroscopia de emissão atômica baseada em fontes de plasma	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	Estudo do Controle de pH da FE Durante a Permeação.....	67
4.1.1	Avaliação da necessidade de controle do pH	67

4.1.2	Controle do pH	68
4.2	Avaliação das Condições Operacionais do Sistema.....	76
4.2.1	Avaliação conjunta da concentração do extratante e do pH da fase externa.....	76
4.2.2	Estudo do efeito conjugado do tempo de permeação e do pH da fase externa ...	78
4.2.3	Estudo do efeito conjunto da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido na fase interna	81
4.2.4	Estudo do efeito da temperatura durante a permeação.....	84
4.2.5	Condições escolhidas como mais favoráveis à extração	86
4.3	Sistemas Multiestágio.....	86
4.3.1	Ensaio para esgotamento de cobalto	86
4.3.2	Ensaio para avaliação do comportamento da fase membrana reutilizada	92
4.3.3	Avaliação do esgotamento de cobalto no licor, em sistema multiestágio, com reutilização da fase membrana	95
4.4	Resultados de Extração Líquido-Líquido, para Separação Níquel/Cobalto, Segundo o Catálogo da Cytec	98
4.5	Ensaio para Avaliação do Uso de Infineum C9268 como Surfatante em Substituição ao ECA 4360.....	100
5	CONCLUSÕES	102
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
A	Balanço Hidrofílico-Lipofílico.....	113
B	Cálculos das Variáveis-Resposta do Estudo de Esgotamento de Cobalto Presente no Licor.....	114
C	Cálculos das Variáveis-Resposta para Reutilização da Fase Membrana	118
D	Cálculos das Variáveis-Resposta do Sistema Simulando uma Bateria de Misturadores-Decantadores Adaptado para Membranas Líquidas Surfatantes (Esgotamento do Licor Juntamente com Reutilização da Fase Membrana)	122
E	Definição das Condições Experimentais para Uso da Técnica Extração Líquido-Líquido.....	127
F	Cálculo da Técnica Extração Líquido-Líquido como Sistema Contínuo.....	130

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho consiste no estudo da remoção de cobalto de um licor sintético rico em níquel, contendo aproximadamente 50g/L desse metal, 5,0g/L de cobalto e 11,3g/L de sódio, pela técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS), ou seja, deseja-se obter uma solução de níquel purificada. O níquel é um importante metal na produção de ácidos inoxidáveis para diversas finalidades; fabricação de superligas de níquel, que possuem excelentes propriedades de resistência mecânica a altas temperaturas, que garante seu uso na fabricação de turbinas de aviões, motores de foguete, reatores nucleares e usinas termoelétricas. O níquel é também largamente utilizado na produção de baterias recarregáveis, setor que se expandiu com o crescimento da indústria de eletrônicos, e na cunhagem de moedas.

O processo mais utilizado para essa separação é a extração líquido-líquido, podendo também ser utilizadas resinas de troca iônica, sendo, no entanto, um processo caro. A técnica MLS foi proposta para este trabalho por ser capaz de realizar a separação desejada, ser uma inovação industrial, que vem sendo testada em algumas plantas piloto pelo mundo. Além disso, muitas vezes apresenta resultados melhores do que a extração líquido-líquido, apresentando maiores extrações, melhor separabilidade dos compostos e um consumo muito menor de reagentes.

O processo de separação por membranas líquidas surfatantes é uma técnica que utiliza o processo de extração líquido-líquido em uma separação por membranas. Consiste de um sistema com três fases, em que uma emulsão constituída por duas dessas fases é dispersa na terceira. As três fases presentes no processo são chamadas de fase externa, fase membrana e fase interna que, com relação à extração líquido-líquido, correspondem, respectivamente à fase alimentação, fase solvente e solução de reextração. Na fase membrana, está presente um surfatante, uma substância de caráter anfifílico, utilizada para estabilizar a emulsão obtida entre a fase interna e a fase membrana. A força-motriz do processo é a diferença de potencial químico entre a fase externa e a fase interna. Ao contrário da técnica de extração líquido-líquido, que é governada principalmente pela termodinâmica do equilíbrio entre as fases alimentação e solvente, a técnica de membranas líquidas surfatantes é governada pela cinética de extração, pois não existe um equilíbrio entre as fases externa e membrana.

O Brasil tem uma grande potencialidade mineral, com uma vasta quantidade de jazidas, com destaque para Minas Gerais com suas reservas de ferro e o Pará e o Piauí com grandes reservas de níquel. Assim, o estudo de uma técnica inovadora como as MLS torna-se importante para o Brasil devido às suas potencialidades e perspectivas de aplicação. O sistema de membranas

líquidas surfatantes pode ser, também, utilizado na separação de aminoácidos, de ácidos orgânicos e terras raras, ou seja, a técnica também tem aplicabilidade nos setores alimentício, farmacêutico e nuclear.

Este trabalho, portanto, tem como objetivo geral a remoção de cobalto de licor sintético rico em níquel pela técnica de membranas líquidas surfatantes e, conseqüentemente, a separação cobalto/níquel, visando a obtenção de um licor purificado rico em níquel. Como objetivos específicos, para se atingir o propósito desejado, podem ser destacados: a determinação das melhores condições operacionais dos diversos parâmetros que envolvem a técnica de membranas líquidas surfatantes; a avaliação da capacidade de extração de cobalto de uma fase membrana reutilizada; a adaptação de um sistema de misturadores-decantadores em bancada (co-corrente) para utilização no processo de extração de cobalto pela técnica de membranas líquidas surfatantes, simulando um sistema contínuo; um estudo comparativo entre as técnicas de membranas líquidas surfatantes e de extração líquido-líquido; uma comparação de desempenho entre os surfatantes ECA 4360, utilizado ao longo do trabalho, mas que deixou de ser produzido, e Infineum C9268, que é o produto no mercado com composição química mais próxima do ECA 4360. Ressalte-se que a abordagem de se trabalhar com sistema multiestágios, com sistema simulando misturadores-decantadores não é convencional, existindo, na literatura, apenas alguns poucos trabalhos multiestágios envolvendo colunas, como os realizados por Jianhan *et al.* (1987), que estudaram a extração de zinco em colunas tipo Oldshue-Rudston, e Kataoka *et al.* (1992), que estudaram a extração de íons metálicos em coluna agitada. Wang & Bunge (1990) estudaram um sistema contínuo de misturadores-decantadores, porém com somente um estágio.

A técnica de membranas líquidas surfatantes foi a escolhida para uso neste trabalho pelas suas vantagens em relação à extração líquido-líquido, pelo fato de ser uma tecnologia de ponta pouco utilizada e muito menos divulgada que a segunda técnica, apesar de suas semelhanças com ela. Além disso, possui melhor estabilidade e maior área de transferência de massa que os outros tipos de membranas líquidas existentes. Adicionalmente, leva a uma grande economia de solvente, associado ao fato de efetuar a extração e reextração em equipamento único que, no cômputo total dos custos do processo pode levar a um balanço que favoreça a sua utilização.

O documento final é constituído de 7 capítulos. O primeiro é uma breve introdução, em que é destacado os objetivos do presente trabalho. O segundo capítulo é a revisão bibliográfica, englobando algumas informações sobre os metais níquel e cobalto, seu uso, os principais extratantes utilizados na sua separação, tanto na extração líquido-líquido quanto na extração

por membranas líquidas surfatantes, e os principais aspectos do processo MLS. A metodologia experimental é apresentada no capítulo 3, e os resultados e a discussão dos mesmos no capítulo 4. Os capítulos 5 e 6 tratam, respectivamente, das conclusões do trabalho realizado e das sugestões para trabalhos futuros. No capítulo 7, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas ao longo deste estudo. Há ainda quatro apêndices. No primeiro, há uma descrição do balanço hidrofílico-lipofílico em um tensoativo e, nos demais, são apresentados os cálculos das variáveis respostas para os ensaios multiestágio realizados em bancada, primeiramente realizando-se o esgotamento do licor em cobalto, depois operando com uma fase membrana reutilizada do estágio anterior e, finalmente, realizando conjuntamente o esgotamento do licor com uma fase membrana reutilizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Níquel e Cobalto

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, de peso específico $8,9\text{g/cm}^3$, com ponto de fusão em aproximadamente 1.455°C , calor de fusão $17,3\text{kJ/mol}$, número e massa atômica 28 e $58,69\text{g/gmol}$, respectivamente, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; e possui sistema de cristalização cúbico. Os minerais de níquel são principalmente os sulfetos milerita (NiS) e pentlandita ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), e se apresentam associados a outros sulfetos metálicos, geralmente cobre e cobalto, em rochas básicas. Sulfetos são os principais minerais utilizados e contribuem com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral é a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio, $(\text{Ni, Mg})_6[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, que se encontra associado aos peridotitos, que são rochas ultrabásicas, ou seja, com concentrações de sílica abaixo de 45%. A garnierita se concentra nas partes alteradas por processos de intemperismo, onde forma veios e bolsões de cor verde maçã.

O cobalto é um metal branco-azulado, de peso específico $8,9\text{g/cm}^3$, com ponto de fusão em aproximadamente 1.495°C , calor de fusão $16,2\text{kJ/mol}$, número e massa atômica, respectivamente, 27 e $58,93\text{g/gmol}$. Ocorre em minerais como a cobaltita (sulfoarsenieto de cobalto, CoAsS) e, mais frequentemente, está associado a minerais de níquel, prata, chumbo, cobre e ferro, dos quais é obtido como subproduto.

Aproximadamente 65% do níquel consumido são empregados na fabricação de aço inoxidável e outros 12% em superligas de níquel. O restante, 23%, está distribuído entre a produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição (DNPM, 2009).

O cobalto é utilizado como catalisador no refino de petróleo e em algumas outras reações químicas, algumas ligas especiais, como turbinas aeronáuticas e a gás. Seus sais são utilizados para dar coloração a porcelanas, vidros e esmaltes.

2.1.1 Extratantes para a separação níquel-cobalto

O cobalto e o níquel são muito semelhantes quimicamente, o que torna sua separação difícil e, como, na natureza, muitas vezes, eles se apresentam associados, existem muitos estudos para a melhoria dos processos de separação desses metais. A extração líquido-líquido é o processo mais utilizado e estudado para a separação níquel/cobalto a partir de soluções de sulfatos desses

elementos, embora existam diversos estudos também envolvendo soluções amoniacaais. O primeiro processo industrial descrito para essa separação foi feita por Ritcey *et al.*, em 1969, utilizando ácidos carboxílicos. Em 1975, foram utilizados solventes envolvendo compostos organofosforados (RITCEY *et al.*, 1975). Seus estudos foram realizados empregando ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA). Posteriormente, foram desenvolvidos novos extratantes, também organofosforados, que melhoraram a extração e a seletividade entre níquel e cobalto, com destaque para o mono-2-etilhexil éster (PC-88A) e o ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX[®] 272). Na TABELA 2.1, são mostradas as estruturas dos reagentes organofosforados D2EHPA, PC-88A e CYANEX[®] 272.

TABELA 2.1 – Fórmulas estruturais do D2EHPA, PC-88A e CYANEX[®] 272.

Extratante	Estrutura	Radical R
D2EHPA		$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$
PC-88A		$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$
CYANEX [®] 272		$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$

A maior diferença entre os compostos organofosforados, fosfórico, fosfônico e fosfínico (como por exemplo, respectivamente, D2EHPA, PC-88A e CYANEX[®] 272) é a maneira com que o grupo hidrocarbônico R se liga ao átomo de fósforo. Nos derivados do ácido fosfórico, os dois grupos R se ligam ao fósforo por meio de átomos de oxigênio, portanto, existem duas ligações R-O-P. Os derivados dos ácidos fosfônicos exibem uma ligação R-O-P e uma R-P e, nos ácidos fosfínicos, os dois grupos R se ligam diretamente ao fósforo, exibindo duas ligações R-P. Na separação cobalto/níquel, essas diferenças estruturais têm um significativo papel na seletividade do reagente, evidenciado por Preston (1982) e por Sarangi *et al.* (1999).

Preston (1982) investigou a extração por solvente de cobalto(II) e níquel(II) por soluções de xileno contendo diferentes extratantes organofosforados, derivados dos ácidos fosfórico (D2EHPA), fosfônico (Shell RD 577) e fosfínico (CYANEX[®] CNX), sob condições comparáveis de extração. Encontrou que a separação cobalto/níquel aumentou na ordem: ácido fosfórico < ácido fosfônico < ácido fosfínico.

Sarangi *et al.* (1999) estudaram a extração seletiva de cobalto(II) e níquel(II) por soluções de querosene contendo os extratantes D2EHPA, PC-88A e CYANEX[®] 272, separadamente ou uma mistura entre eles. Evidenciaram que a extração aumentou na ordem D2EHPA < PC-88A < CYANEX[®] 272. Demonstraram, também, haver um efeito sinérgico na extração de CYANEX[®] 272 em presença de PC-88A.

Os resultados encontrados para a extração e seletividade entre cobalto e níquel, em meio sulfúrico, utilizando CYANEX[®] 272, ratificam o seu uso em larga escala.

Park & Mohapatra (2006) estudaram, a partir de um licor contendo Co e Ni, com concentrações, respectivamente, de 1,78 e 16,78g/L, em pH 6,72, a separação desses metais, utilizando um solvente contendo CYANEX[®] 272 0,2mol/L em querosene. Encontraram uma extração de 90% em massa para o cobalto e um fator de separação de 5857 em relação ao níquel, quando uma relação de fases A:O de 1,5:1 e um tempo de 5 minutos para a agitação foram utilizados. Mesmo com esses resultados, novos reagentes continuam a ser pesquisados, como é o caso dos derivados do ácido tiofosfínico: CYANEX[®] 301 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico) e CYANEX[®] 302 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico), cujas fórmulas estruturais podem ser vistas na TABELA 2.2. Esses dois extratantes se diferem quanto ao átomo doador de elétrons ligado ao hidrogênio ácido, oxigênio no caso do CYANEX[®] 301 e enxofre no caso do CYANEX[®] 302. Ressalta-se que, atualmente, o CYANEX[®] 302, não é mais produzido devido a problemas de estabilidade química.

TABELA 2.2 – Fórmulas estruturais do CYANEX[®] 301 e do CYANEX[®] 302.

Extratante	Estrutura	Radical R
CYANEX [®] 301		$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$
CYANEX [®] 302		$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$

Dimitrov *et al.* (2005) mostraram como se distribuem, no equilíbrio, as espécies Co^{2+} e Ni^{2+} entre as fases aquosa e orgânica em função da acidez da fase aquosa. (vide FIGURA 2.1). Foram estudados, separadamente, três extratantes da série CYANEX (CYANEX[®] 272, CYANEX[®] 301 e CYANEX[®] 302) em querosene, em uma concentração de 0,1mol/L. A fase aquosa foi sulfato de amônio, contendo, simultaneamente, 0,005mol/L de Co^{2+} e Ni^{2+} . Pela FIGURA 2.1, observa-se que a extração de ambos os metais é fortemente afetada pela acidez da fase aquosa. Para todos os extratantes estudados, observou-se que valores mais elevados de pH favorecem a recuperação de ambos os metais, sendo que o cobalto é extraído preferencialmente ao níquel por todos eles. Os resultados mostrados corroboram os obtidos por Sole e Hiskey (1992) e por Tait (1993), que evidenciam que a habilidade de remoção dessas espécies por extratantes derivados de ácidos fosfínicos, cresce na seguinte ordem: ácido fosfínico (CYANEX[®] 272) < ácido monotiofosfínico (CYANEX[®] 302) < ácido ditiofosfínico (CYANEX[®] 301). Na TABELA 2.3, pode-se observar o $\text{pH}_{1/2}$ (pH correspondente à extração de 50% do metal inicialmente presente em fase aquosa) para o Ni^{2+} e para o Co^{2+} utilizando-se os extratantes mencionados da série CYANEX e a diferença desse parâmetro na extração de cobalto e níquel para os vários extratantes.

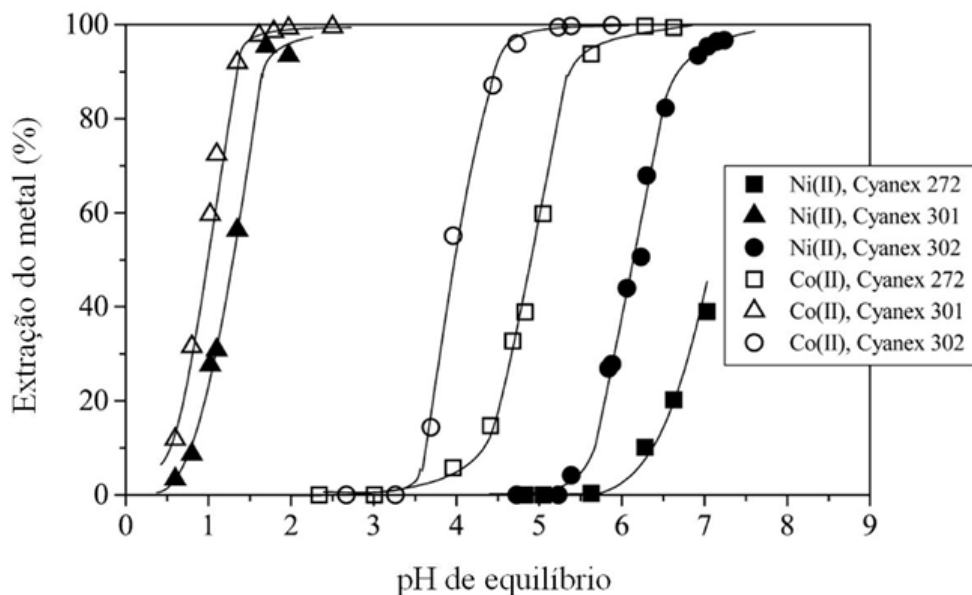


FIGURA 2.1 – Efeito do pH na extração de cobalto e níquel com CYANEX[®] 272, CYANEX[®] 301 e CYANEX[®] 302 (0,1mol/L), separadamente, a partir de fase aquosa contendo os dois metais em concentração de 0,005mol/L cada

FONTE: DIMITROV *et al.*, 2005.

TABELA 2.3 – Valores de $pH_{1/2}$ para Ni^{2+} e para Co^{2+} e a diferença entre eles para a curva de equilíbrio obtida para a extração desses metais com CYANEX[®] 272, CYANEX[®] 301 e CYANEX[®] 302 (0,1mol/L), separadamente, a partir de solução aquosa contendo os dois metais em concentração de 0,005mol/L cada.

Extratante	$pH_{1/2}^{Ni}$	$pH_{1/2}^{Co}$	$\Delta pH_{1/2}$
CYANEX [®] 272	7,0	4,9	2,1
CYANEX [®] 301	1,3	1,0	0,3
CYANEX [®] 302	6,2	3,9	2,3

O CYANEX[®] 301 é o extratante mais eficiente dos três investigados, devido à maior quantidade de átomos de enxofre doadores de elétrons (dois átomos), que tendem a formar complexos mais estáveis com os cátions metálicos divalentes. Na sequência, o CYANEX[®] 302 apresenta um átomo de enxofre e um de oxigênio, e o CYANEX[®] 272, dois oxigênios como átomos doadores. No entanto, como observado na FIGURA 2.1, a capacidade de separação entre níquel e cobalto para o CYANEX[®] 301 é reduzida, comparada aos outros dois extratantes. Adicionalmente, a reextração é mais difícil devido à alta estabilidade dos complexos em fase orgânica, fazendo-se necessária a utilização de uma solução de reextração mais ácida. Ensaios cinéticos de reextração mostraram ser necessário um tempo maior para essa etapa. Uma forma de vencer essa dificuldade seria a adição de algum outro extratante que tenha um sinergismo que melhore a reextração, como, por exemplo, o Aliquat 336, um sal quaternário de amônio,

predominantemente cloreto de trioctilmetilamônio (BOURGET *et al.*, 2005), apresentado na FIGURA 2.2.

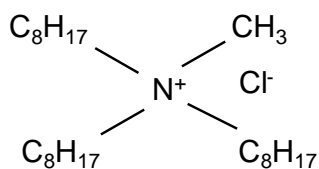


FIGURA 2.2 – Estrutura do Aliquat 336

Como o CYANEX[®] 302 não se encontra mais no mercado e o CYANEX[®] 301 não é adequado à separação cobalto/níquel, utilizou-se, no presente trabalho, o CYANEX[®] 272 como agente extratante.

2.2 Membranas Líquidas Surfataentes

Uma membrana é uma barreira semipermeável entre duas fases, ou seja, uma interfase que separa duas fases e restringe o transporte de várias espécies químicas de maneira específica. As membranas representam uma classe entre os processos de separação em que os componentes de uma mistura são separados devido a diferentes taxas de permeação através da interfase membrana. As taxas de transporte são dependentes da força-motriz e da permeabilidade do soluto na fase membrana (SALUM, 1998). A permeabilidade é o produto dos coeficientes de difusão e de partição. O coeficiente de difusão ou difusividade diz respeito à velocidade de transferência do soluto através da membrana e o coeficiente de partição está relacionado à solubilidade do soluto na membrana em relação à fase adjacente. Assim, para o transporte através da membrana, não adianta um soluto ter uma alta difusividade associada a uma pequena solubilidade ou uma alta solubilidade associada a uma pequena difusividade. A permeabilidade, desse modo, carrega em si uma ideia muito mais sutil da efetividade de separação entre dois solutos que permeiam uma membrana.

Membranas poliméricas e inorgânicas são utilizadas comercialmente para muitas aplicações, como separação de gases, purificação de água e separação de macromoléculas. Se uma membrana é vista como uma fase semipermeável separando duas outras fases, o conceito de membrana pode, então, também ser estendido a líquidos (KISLIK, 2010).

O processo de membranas líquidas mistura a extração líquido-líquido com a separação por membranas. Engloba as etapas de extração e reextração do processo de extração por solvente em um mesmo reator e, por isso, tem-se, ao mesmo tempo, a presença de uma solução de alimentação que se deseja tratar, uma fase solvente encarregada da separação dos componentes da solução de alimentação e uma solução de reextração encarregada de remover o material de interesse da fase solvente e regenerá-la. Não há, portanto, a etapa de lavagem existente no processo de extração líquido-líquido.

Segundo a configuração, as membranas líquidas podem ser classificadas em três grupos:

- “*Bulk Liquid Membrane*” – Compreende um grupo de membranas líquidas em que as fases presentes não se apresentam dispersas em nenhuma outra fase ou material sólido. Podem apresentar ou não uma barreira microporosa para auxiliar a separação das fases. Na FIGURA 2.3, são mostrados os modelos esquemáticos de utilização das “*Bulk Liquid Membranes*” (BLM). Quando não há a presença de uma barreira entre as fases, são utilizados, no processo, vasos bicompartimentados, e, assim, mantêm-se as fases semelhantes separadas fisicamente e contatando a fase membrana (FIGURA 2.3a). Quando há a presença da barreira, esta é somente um suporte não seletivo para manter a estrutura do sistema e a separação das fases (FIGURA 2.3b). Comparativamente em relação às demais membranas líquidas, as BLMs apresentam uma área de transferência de massa muito menor, embora apresentem uma grade estabilidade estrutural comparada aos outros tipos de membranas líquidas. Adicionalmente, o processo ocorre praticamente só por difusão, não havendo o componente convectivo na transferência de massa que se verifica nas demais membranas líquidas.

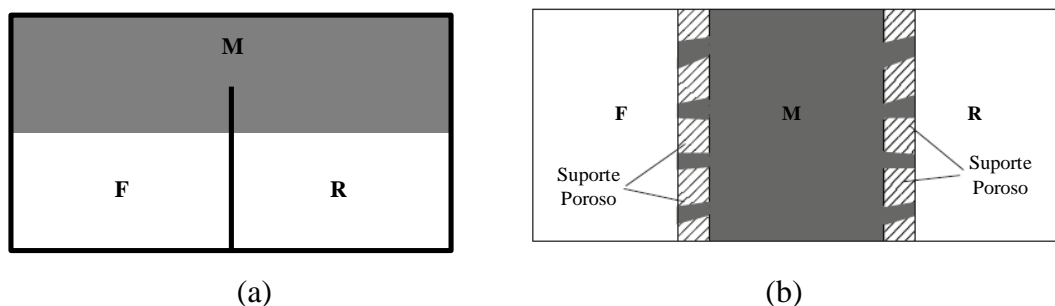


FIGURA 2.3 – Modelos esquemáticos de distribuição das fases das “*Bulk Liquid Membranes*”, em que F representa a fase alimentação, M, a fase membrana e R, a fase receptora: (a) sem a presença de um suporte e (b) com a presença de um suporte poroso para manter a estrutura

- Membrana Líquida Suportada ou Imobilizada – Constituem de membranas poliméricas ou cerâmicas, chamadas de suportes, cujos poros são preenchidos com uma solução extratante. Podem ser fabricadas em diferentes geometrias, dando uma versatilidade à técnica, porém geralmente apresentam problemas de estabilidade mecânica do suporte poroso. Na FIGURA 2.4, está apresentado um desenho esquemático das membranas líquidas suportadas (MLSp).

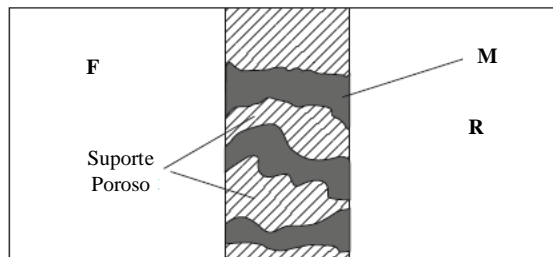


FIGURA 2.4 – Modelos esquemáticos de distribuição das fases para membranas líquidas suportadas, em que F representa a fase alimentação, M, a fase membrana e R, a fase receptora

- Membrana Líquida Surfatante ou Emulsionada – Possui as mesmas fases que já foram citadas nos casos anteriores, ou seja, fase alimentação, fase membrana e fase interna, porém, estruturalmente é completamente diferente de ambas, pois o processo envolve a obtenção de uma emulsão entre a fase membrana e a fase receptora do soluto, e essa emulsão é dispersa na fase alimentação, obtendo-se o arranjo mostrado na FIGURA 2.5.

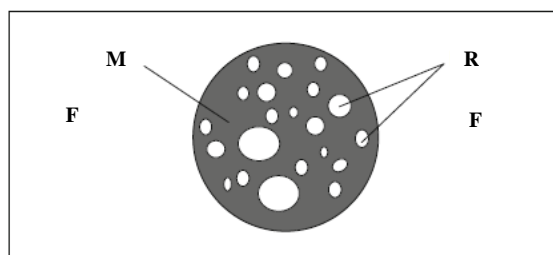


FIGURA 2.5 – Modelos esquemáticos de distribuição das fases para membranas líquidas surfatantes, em que F representa a fase alimentação, M, a fase membrana e R, a fase receptora

A estrutura das membranas líquidas surfatantes permite um grande ganho em relação à área de transferência de massa em relação às BLMs e também em relação às membranas líquidas suportadas. Por esse motivo, dentre as membranas líquidas, foi a escolhida para o desenvolvimento deste trabalho. Adicionalmente, trazem como característica, própria das

membranas líquidas, o fato de que se comparadas à extração líquido-líquido, realizam extração e reextração em equipamento único. E como esses dois processos são simultâneos, não se realiza toda a etapa de extração para que se inicie a etapa de reextração. Desse modo, quantidades consideravelmente menores de solvente são utilizadas no processo de remoção e concentração da espécie de interesse, pois, logo após a complexação da espécie de interesse, o solvente é imediatamente regenerado para continuar a etapa de extração. Além disso, havia uma empresa interessada na utilização de novas tecnologias e avaliação de rotas alternativas para tratamento de seu licor.

A ideia de Membrana Líquida Surfatante (MLS) foi desenvolvida inicialmente por Li (1968) para separação de hidrocarbonetos e também ficou conhecida por Membrana de Emulsão Dupla, ou Membrana Líquida Emulsionada (MLE). A partir de então, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para aplicação da técnica de MLS, entre as quais estão as separações de íons metálicos de processos industriais (CHIHA *et al.*, 2006; RIBEIRO Jr. *et al.*, 2004; SALUM, 1998), terras raras (KEDARI *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2005), ácidos orgânicos (KONZEN, 2000; TRINDADE, 2002), fenóis presentes em águas residuárias (MORTAHEB *et al.*, 2008) e aminoácidos (KAGHAZCHIA *et al.*, 2006).

As membranas líquidas, de acordo com o tipo de transporte podem se enquadrar, conforme mostrado na FIGURA 2.6, em seis classificações: (1) Transporte simples, (2) Transporte simples com reação química, (3) Transporte facilitado, (4) Par contra-transporte, (5) Par co-transporte e (6) Transporte ativo (SCHLOSSER, 2000).

No transporte simples, existe uma diferença de potencial químico entre as fase externa e interna suficiente para que o soluto atravesse a fase membrana e, além disso, o soluto é solúvel em todas as fases do sistema. No transporte simples com reação química, utiliza-se uma reação química na interface interna para aumentar a diferença de potencial químico do soluto. Isso permite um maior fluxo de massa entre a fase alimentação e a fase receptora. No transporte facilitado, o processo ocorre como descrito no método anterior, porém há uma substância na fase membrana que pode ajudar no transporte, carregando o soluto da fase alimentação para a receptora. No entanto, pode ocorrer do soluto ser, ao mesmo tempo, transportado sem se ligar ao agente transportador, devido à diferença de potencial químico entre as fases.

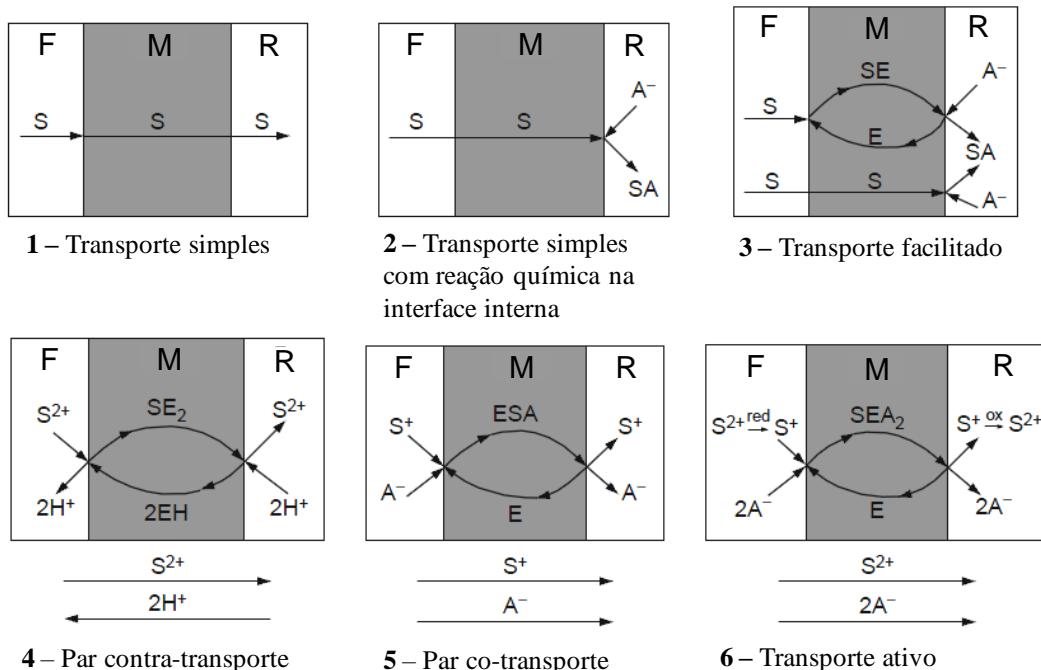


FIGURA 2.6 – Esquema dos mecanismos de transporte do soluto através de membranas líquidas, em que S é o soluto a ser separado, E é o extratante, A são os ânions co-transportados ou agentes complexantes na fase interna, F é a solução alimentada, M é a fase membrana e R é a solução de reextração (fase receptora ou fase interna)

FONTE: SCHLOSSER, 2000 (adaptado).

Há casos em que o soluto é insolúvel na fase membrana na forma como ele se apresenta na fase alimentação e a utilização de um agente transportador na fase membrana não é mais uma opção, mas uma necessidade, pois o soluto é solúvel nessa fase somente na forma ligada a esse agente. Nesses casos, pode ser necessário um par contra-transporte, em que o soluto de interesse vai da fase alimentação para a fase receptora enquanto outro soluto é transportado no sentido inverso. Outro caso é quando um soluto secundário é transportado juntamente com o soluto de interesse da fase alimentação em direção à fase receptora (par co-transporte). E uma terceira possibilidade é o transporte ativo, que ocorre quando é necessário se modificar as características do soluto como, por exemplo, o seu estado de oxidação, colocando-o sob uma forma passível de complexação pelo carreador.

O presente trabalho vai tratar de casos do mecanismo de contra-transporte, método de extração usual para extratantes de troca catiônica, visto que o extratante utilizado foi o CYANEX[®] 272, ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, um extratante ácido.

2.2.1 Constituintes do processo MLS de extração

No processo de separação por membranas líquidas surfatantes estão presentes três fases ou três diferentes tipos de soluções: a fase externa (FE), fase membrana (FM) e a fase interna (FI). Seus nomes são devidos à posição em que cada fase aparece na montagem do sistema, como pode ser visto na FIGURA 2.7.

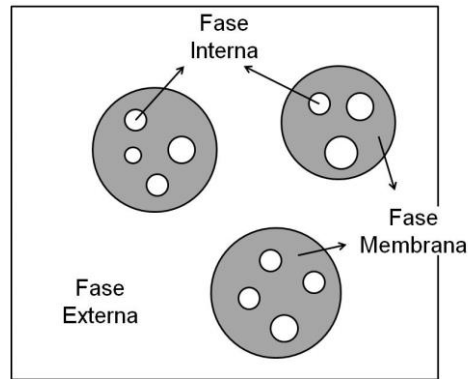
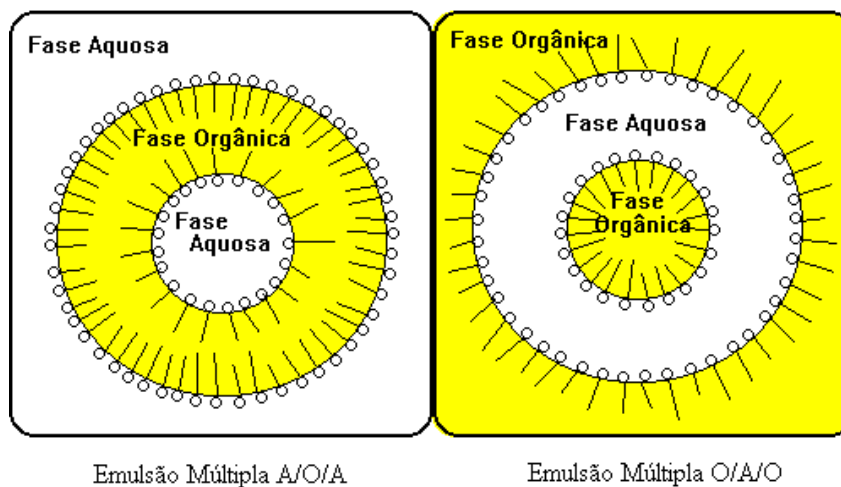


FIGURA 2.7 – Esquema do posicionamento das fases em uma operação de membranas líquidas surfatantes

O sistema formado pode ser de dois tipos: aquoso/orgânico/aquoso (A/O/A) ou orgânico/aquoso/orgânico (O/A/O), em que ambas as fases, externa e interna, são aquosas ou orgânicas, respectivamente. No presente trabalho, será estudado um sistema A/O/A. Na FIGURA 2.8, são mostradas essas emulsões, com destaque para o surfatante, presente na fase membrana e discutido a seguir, responsável pela estabilização desse sistema. Daí o nome membranas líquidas surfatantes ou membranas líquidas emulsionadas.



Emulsão Múltipla A/O/A

Emulsão Múltipla O/A/O

FIGURA 2.8 – Emulsões múltiplas A/O/A e O/A/O

2.2.1.1 Fase externa

Também conhecida por fase alimentação (FA), a fase externa é aquela que contém o(s) soluto(s) a ser(em) extraído(s). Pode tanto ser o produto de uma lixiviação (chamado de licor), uma solução que necessita de um pré-tratamento ou isolamento de alguns dos componentes antes de seguir seu processamento, ou um efluente que necessita ter materiais removidos para o seu descarte ou reutilização. A composição da fase externa (tipo de material a ser tratado) determina a constituição das demais fases.

Para a execução deste trabalho, foi preparado um licor com concentrações aproximadas de 50g/L de níquel, 5,0g/L de cobalto (ambos sob a forma de sulfato) e 11,3g/L de íons sódio. A solução tinha o pH ajustado de acordo com o experimento a ser realizado.

2.2.1.2 Fase membrana

Muito semelhante em sua composição ao solvente da extração líquido-líquido, a fase membrana é a fase responsável pela separação física entre as fases externa e interna e, na maioria dos casos (mecanismos de transporte que envolvem um transportador), é constituída pelo extratante, que age como agente transportador, pelo modificador (se necessário, para auxiliar na separação das fases), pelo diluente e por um surfatante, que confere a essas membranas o caráter emulsionado.

2.2.1.2.1 Diluente

O diluente é a substância que dá volume à membrana. Ele deve ser o mais imiscível possível nas fases externa e interna e os outros constituintes da fase membrana devem ser mais solúveis no diluente do que nas outras fases. É importante que o diluente seja pouco viscoso para facilitar os processos de transferência de massa e escoamento, tenha um alto ponto de ebulição e de fulgor e uma baixa toxicidade, além de ter um baixo custo. Isto não significa que as outras substâncias não tenham que ter essas características, porém como o diluente está presente em maior quantidade, suas propriedades sobrepõem às demais.

Alguacil & Alonso (2004), em estudo da extração de cádmio realizado com CYANEX[®] 921 e CYANEX[®] 923, separadamente (vide nomes e estruturas na TABELA 2.4), em meio contendo 100g/L de ácido clorídrico e 140g/L de ácido fosfórico, utilizando, ora o diluente Exxsol D100 ora o Solvesso 100, em um processo de membranas líquidas suportadas, demonstraram que o

diluyente pode influenciar na extração de certos materiais. Encontraram que não só o diluyente influencia na extração do cádmio como também a sua interação com o extratante afeta o processo. Os melhores resultados para o CYANEX[®] 923 foram obtidos com o diluyente Exxsol D100 e, para o extratante CYANEX[®] 921, com o Solvesso 100. Apesar de esse sistema ser diferente das membranas líquidas emulsionadas, a constituição das fases é muito parecida e, assim, pode-se ter uma ideia do que acontecerá na transposição para o sistema de membranas líquidas surfatantes.

No presente trabalho, empregou-se o Escaid[™] 110, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, um querosene comercial da Exxon Mobil Chemical. É um líquido incolor com odor característico, solubilidade em água de 0,01% m/m a 25°C e densidade de 0,8g/mL a 15°C.

TABELA 2.4 – Nomes e estruturas dos reagentes CYANEX[®] 921 e CYANEX[®] 923.

Extratante	Composto funcional	Fórmula
CYANEX [®] 921	Óxido de trioctilfosfina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{P}-\text{(CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{(CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$
CYANEX [®] 923	Mistura de 4 óxidos de trialquilfosfinas	$\begin{array}{l} \text{R}_3\text{P(O)} \\ \text{R}_2\text{R}'\text{P(O)} \\ \text{RR}'_2\text{P(O)} \\ \text{R}'_3\text{P(O)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{R} - \text{n-octil} \\ \text{R}' - \text{n-hexil} \end{array}$

2.2.1.2.2 Surfatante

O surfatante é uma substância que, além do diluyente, deve estar presente na fase membrana. Constituído de uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, o surfatante confere estabilidade à emulsão formada entre a fase membrana e a fase interna, conhecida como emulsão primária, que será discutida posteriormente.

O surfatante é um agente de superfície. Seu nome que vem do inglês *surfactant*, que é uma contração de *surface active agent*, ou seja, agente ativo de superfície. Ele deve estar presente em uma quantidade tal que a emulsão formada entre a fase interna e a fase membrana seja estável durante a etapa de permeação e passível de quebra durante a etapa de coalescência.

Dentre os componentes da fase membrana, o surfatante é o composto mais viscoso. Deve-se tomar cuidado para que a quantidade adicionada não faça a viscosidade aumentar de modo que a transferência de massa seja prejudicada.

Neste trabalho, foi utilizado o surfatante ECA 4360, n-oligo(etilenoimina)succinimida-poliisobutileno (BART, 2001), uma poliamina produzida pela Paramins (Exxon Chemicals S/A), com cor e aparência de caramelo escuro.

2.2.1.2.3 Extratante

Os extratantes utilizados em membranas líquidas surfatantes são os mesmos empregados em processos de extração líquido-líquido. Têm as mesmas funções e características, dentre elas, remover seletivamente um ou mais solutos da fase alimentação, ser mais solúvel na fase extratora do que nas fases alimentação e receptora e conseguir atuar na interface. Ainda, os extratantes devem ser relativamente baratos, apresentarem boa estabilidade química, ou seja, devem poder ser estocados sem sofrer degradação ou poder ser reciclados, apresentarem uma boa cinética de extração e terem baixa viscosidade (SALUM & KONZEN, 2009).

Como no processo MLS as etapas de extração e reextração ocorrem simultaneamente, o extratante, quando presente, atua somente como um transportador de soluto, da FE para a FI, por isso, muitas vezes chamado de carreador ou transportador.

Aqui foi empregado como extratante o CYANEX[®] 272, um derivado do ácido fosfínico. O CYANEX[®] 272 é produzido pela *Cytec Industries Inc.*, comercializado com uma pureza de 85% no composto ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, cuja fórmula estrutural pode ser vista na FIGURA 2.9. Tem um peso molecular de 290,4g/mol, ponto de ebulição de 300°C e gravidade específica de 0,92 a 24°C.

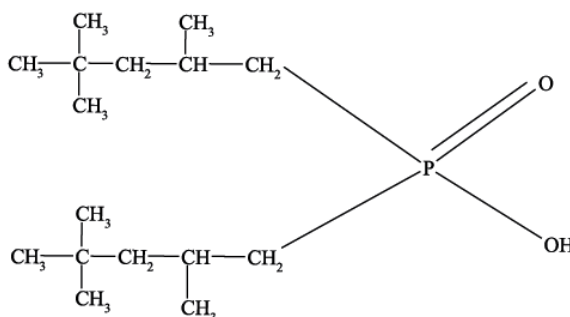


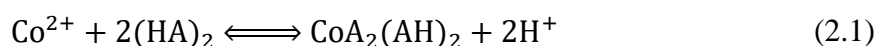
FIGURA 2.9 – Fórmula estrutural do CYANEX[®] 272

2.2.1.2.4 Modificador

Os modificadores são substâncias que auxiliam na solvatação, na fase membrana, tanto do extratante como do complexo formado entre o extratante e a substância extraída, evitando que se forme uma fase intermediária entre as fases aquosa e orgânica (terceira fase). Podem também auxiliar na etapa de desmulsificação, pois retiram o extratante da interface, melhorando a separação das fases. São pouco empregados nos processos MLS visto que a concentração do extratante é muito pequena, assim como a concentração dos complexos na fase membrana. Os modificadores empregados são geralmente alcoóis de cadeia longa como o pentanol, o octanol e o decanol. Não houve a necessidade de se empregar modificadores nos experimentos realizados neste trabalho.

2.2.1.3 Fase interna

A fase interna (FI) ou fase receptora (FR) é uma solução que tem por finalidade atuar na reextração do soluto, ou seja, removê-lo da fase membrana. Isto significa que o soluto, na FI, deve ter o menor potencial químico possível. No caso deste trabalho, a extração do cobalto, objeto de estudo, ocorre por uma reação de troca catiônica, como mostrado na EQUAÇÃO (2.1). A reação inversa, que ocorre na interface fase membrana /fase interna corresponde à reação de reextração.



Para que ocorra a reextração, a fase interna deve possuir prótons suficientes para poder, segundo o Princípio de Le Chatelier, deslocar o equilíbrio no sentido oposto da reação indicada pela EQUAÇÃO (2.1). A FI utilizada consistiu de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), cuja concentração foi investigada, e sulfato de lítio monoidratado 0,05mol/L ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

A escolha do ácido sulfúrico foi feita para se evitar a inserção de íons diferentes no meio, visto que o licor utilizado já era sulfúrico. A concentração do ácido deve ser alta o suficiente para possibilitar a reextração da maior parte do material extraído, mas não pode ser excessivamente alta de modo a causar o fenômeno do inchamento, discutido na seção 2.2.3.

O sulfato de lítio foi utilizado como traçador e sua escolha se justifica pelo fato do íon Li^+ ser insolúvel na fase membrana e não complexar o extratante. Dessa forma, ele foi utilizado na fase

interna e a sua detecção na fase externa indica o fenômeno de quebra. Variações nas concentrações de lítio nas fases externa e interna auxiliam na determinação do inchamento da fase interna, discutidos na seção 2.2.3.

2.2.2 Etapas do processo

A operação de um sistema baseado em membranas líquidas surfatantes consiste basicamente de quatro etapas: emulsificação, permeação, decantação e desemulsificação. A etapa principal é a permeação, em que efetivamente ocorre a transferência de massa do soluto da fase alimentação para uma fase receptora.

2.2.2.1 Emulsificação

O processo de emulsificação consiste em encapsular a fase interna no interior da fase membrana, ou seja, distribuir, o mais homogeneamente possível, a FI, na forma de gotículas, dentro da FM, sob a forma de uma dispersão estável, denominada Emulsão Primária (EP).

A homogeneização pode ser realizada por vários processos, como cisalhamento, pressão e ultrassom.

No alto cisalhamento, as duas fases são colocadas em um recipiente em que são agitadas a altas velocidades. Dentre os fatores que determinam o tipo de emulsão formada (água em óleo ou óleo em água) estão:

- Ordem de adição das fases: a fase adicionada por último tende a ser a fase dispersa;
- Quantidade de fases: a fase em menor quantidade tende a ficar como fase dispersa, porém é possível produzir emulsões em que a fase interna esteja presente em quantidades muito maiores do que a fase membrana, dependendo do tipo de surfatante utilizado (HEUSCH, 2007);
- Característica do surfatante: o surfatante é a substância responsável pela estabilização da emulsão e, como existem surfatantes específicos para cada tipo de emulsão, utilizar o surfatante não adequado pode provocar a inversão da emulsão desejada. Uma das propriedades que define qual surfatante deve ser utilizado para se obter um determinado tipo de emulsão é o *balanço hidrofílico-lipofílico* (BHL). O BHL mede a relação entre a afinidade da molécula do tensoativo com a fase aquosa e com a fase orgânica. Para a

maioria dos surfatantes não iônicos, o BHL pode ser calculado como sendo o percentual em peso dos grupos hidrofílicos divididos por 5. Uma molécula 100% hidrofílica possui, portanto, um BHL hipotético igual a 20, enquanto uma molécula totalmente lipofílica tem um BHL igual a zero. Emulsificadores com baixo BHL tendem a formar emulsões A/O e, com alto BHL, emulsões do tipo O/A. No Apêndice 0, é discutido esse método para se selecionar o emulsificador mais adequado para um dado fim, apresentando a escala, alguns tipos de emulsificadores e suas aplicações.

É muito importante ressaltar que a emulsão primária em um processo MLS tem que ser estável o suficiente para suportar a etapa de permeação, porém ela tem que ser facilmente desfeita quando se deseja, ou seja, na etapa de desemulsificação.

2.2.2.2 *Permeação*

A etapa de permeação consiste em colocar o licor em contato com a emulsão primária dentro do reator. É a etapa em que acontece a transferência de massa, ou seja, aquela em que o soluto passa da fase externa para a fase interna, permeando através da fase membrana. O sistema neste estado, ou seja, com três fases, é chamado de Emulsão Múltipla.

A transferência de massa depende de vários fatores, entre eles, a viscosidade das fases, a temperatura do sistema, a velocidade de agitação e a diferença de potencial químico. Quanto maior a viscosidade pior é a transferência de massa, além disso, uma alta viscosidade aumenta a energia que deverá ser gasta com o bombeamento das fases. Um aumento na temperatura do sistema, em geral, provoca um aumento na taxa de transferência de massa, pelo aumento da difusividade e pela diminuição da viscosidade, porém há outros fatores que devem ser levados em conta, como por exemplo, volatilidade dos reagentes e suas estabilidades térmicas. Com relação à velocidade de agitação, tem-se que quanto maior, mais fácil é o processo de transferência de massa, até uma determinada velocidade, porém velocidades muito altas provocam uma instabilidade no sistema, como alta quebra da emulsão primária. Por último, a diferença de potencial químico, força-motriz do processo de transferência de massa, que está relacionada com a diferença de concentração dos componentes entre as duas fases, é um dos parâmetros mais importantes. Porém deve-se tomar cuidado para que, ao se aumentar a força-motriz do soluto de interesse não se aumente a dos outros compostos presentes no sistema, diminuindo a seletividade do processo.

2.2.2.3 Decantação

Após a permeação, o sistema é colocado em repouso para que ocorra a separação da emulsão primária carregada do licor empobrecido no soluto de interesse: a fase externa decanta e a emulsão primária fica como sobrenadante. Visto que as três fases estão presentes neste momento, pode ocorrer a transferência de massa, porém, mesmo que esta ocorra, ela se dá em uma intensidade muito menor que durante a permeação, pois aqui as fases estão basicamente estáticas.

2.2.2.4 Desemulsificação

Finalmente, é necessário separar a EP em seus constituintes, ou seja, na fase interna carregada no soluto(s) de interesse e na fase membrana. A fase interna é mais densa que a fase membrana, assim, a princípio, seria possível separar por ação gravitacional, em que a FI decantaria e a FM ficaria como sobrenadante. Porém, como essas fases são preparadas de modo a formar uma emulsão estável, o processo de decantação demoraria muito tempo, podendo atingir semanas ou meses e, mesmo assim, essas fases poderiam não se separar totalmente. A estabilidade da emulsão devido ao uso de surfatantes torna inviável a utilização de métodos térmicos, químicos ou ultrassom (KONZEN, 2000).

Dentre os diversos métodos de desemulsificação, a coalescência eletrostática tem se mostrado mais eficiente e apropriada à separação das emulsões altamente estáveis empregadas na extração por membranas líquidas surfatantes (KONZEN, 2000). As principais vantagens deste método são sua simplicidade de operação, o baixo consumo de energia, e a capacidade de realização do processo à temperatura ambiente e de coalescência de gotículas de pequeno diâmetro, como aquelas originadas no processo MLS (LI *et al.*, 1982; KRIECHBAUMER & MARR, 1985).

2.2.3 Quebra e inchamento

Quando a emulsão primária não é preparada de forma adequada, ou seja, não se coloca uma quantidade suficiente de surfatante na membrana, não se realiza uma boa homogeneização ou o tempo de preparação da emulsão é pequeno, fazendo com que as gotículas de água não fiquem em um tamanho reduzido, durante a permeação, pode ocorrer uma coalescência da fase interna.

A FI coalescida pode se misturar com o licor, promovendo perda de material que já foi transportado para a fase interna, assim como perda da força-motriz. A força-motriz do processo estudado neste trabalho envolve a diferença de pH entre a FE e a FI, em que a fase interna é mais ácida que a externa. Com a quebra há uma redução desnecessária do pH da FE, diminuindo a diferença de pHs entre as duas fases citadas.

Outro fator que possibilita a quebra é manter altas velocidades de agitação durante a permeação, que auxilia a coalescência. Porém, devem-se utilizar velocidades medianas na permeação, pois velocidades muito baixas prejudicam uma distribuição da emulsão primária no licor na forma de glóbulos. A má distribuição mantém uma parte da EP sobrenadante. Como não há glóbulos suficientes, ou eles são muito grandes, a área de transferência de massa é reduzida e pode gerar um ciclo entre formar e aglomerar glóbulos, que também possibilita quebra da emulsão.

Em resumo, diz-se que ocorreu quebra da emulsão quando a emulsão primária é desfeita em fase interna e fase membrana, acidentalmente ou não. Durante a permeação ela não é desejável, mas durante a coalescência, ela é.

O inchamento é, de certo modo, o oposto da quebra: é um aumento do volume da fase interna. Pode acontecer principalmente pela diferença na força iônica entre as fases interna e externa que resulta na transferência de água da FE para a FI.

Um processo conhecido como encapsulamento pode levar ao inchamento também. Durante a permeação, gotículas do licor podem ficar presas na membrana, ou seja, podem ser encapsuladas na fase membrana, assim como a fase interna. Isso promove não só o aumento do volume da FI como também diminui a seletividade do sistema. A ocorrência em grande escala de encapsulamento pode indicar uma quantidade excessiva de surfatante na membrana.

Para a determinação de quebra e inchamento, pode-se utilizar um marcador, adicionando-se à FI algum tipo de íon que não está presente no licor e que não é extraído pelo sistema proposto. Caso haja a presença deste íon na FE, indica-se que houve quebra e, caso a concentração do íon na FI diminua, indica uma possibilidade de inchamento. Neste trabalho foi utilizado íons de lítio como marcador.

2.2.4 Operações em sistemas contínuos

Embora existam diversos processos industriais operando de forma descontínua, o uso de sistemas contínuos é preferível. Enquanto em um sistema em batelada tem-se uma força motriz

máxima no início do processo que vai reduzindo ao longo do tempo, em um sistema contínuo é possível mantê-la aproximadamente constante. Além disso, a operação em regime contínuo não possui os tempos mortos (não produtivos) necessários em operações descontínuas, em especial, o carregamento e o descarregamento dos tanques.

Alguns autores estudaram a utilização de membranas líquidas surfatantes em meio contínuo, como é o caso de Li *et al.* (1983) que estudaram a extração de cobre utilizando o processo de membranas líquidas, cujo fluxograma está mostrado na FIGURA 2.10. No experimento, os autores utilizaram um licor proveniente de uma separação sólido-líquido contendo cobre e ferro em concentrações iguais a 2,5g/L, pH igual a 2,0 e sólidos suspensos em uma concentração de 0,2g/L. A fase membrana era composta por Acorga® P5100 (10% m/m), surfatante (2% m/m), e dois solventes parafínicos produzidos pela Exxon, o LOPS (40% m/m) e o S100N (48% m/m). Os autores conseguiram obter uma extração de cobre entre 92 e 94% e uma seletividade cobre/ferro superior a 100/1.

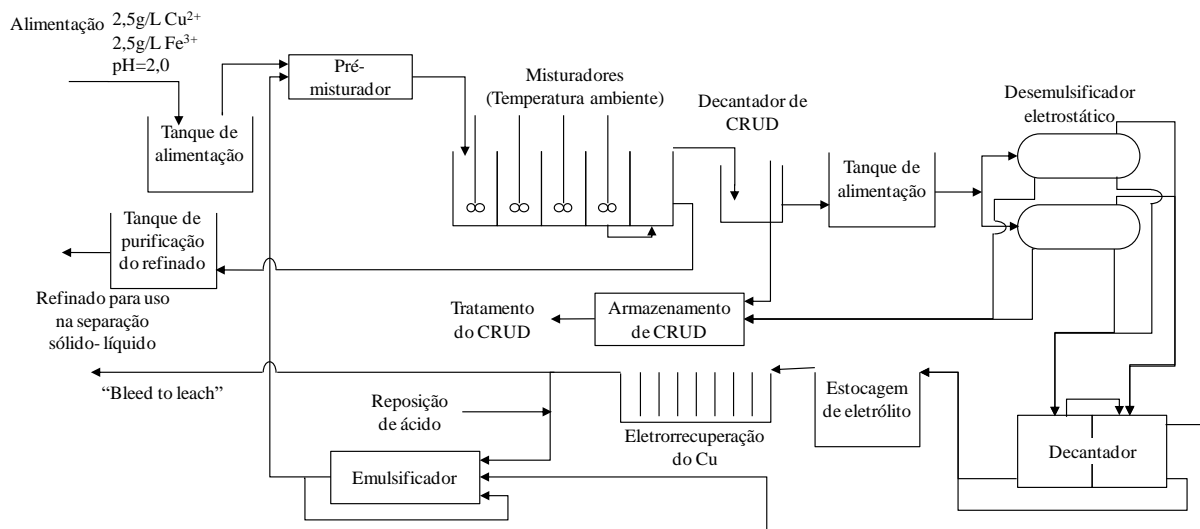


FIGURA 2.10 – Tratamento de cobre utilizando o processos de membranas líquidas surfatantes

Fonte: LI *et al.*, 1983 (adaptado)

Melzner *et al.* (1984) estudaram a remoção de zinco de um licor contendo cobalto e níquel utilizando uma coluna Kühni de 100mm de diâmetro, com 24 estágios. As câmaras de mistura tinha 6cm de altura e estavam separados por pratos perfurados com 30% da área livre. Os impelidores utilizados eram tipo turbina com 6 pás, com 6,8cm de diâmetro e 1,3cm de altura. Os autores, a partir de uma solução inicial de zinco igual a 100mg/L e utilizando uma fase membrana constituída de 10% de D2EHPA em querosene e estabilizada com SPAN 80 e uma

fase interna constituída de ácido sulfúrico, avaliaram a concentração de zinco na saída da coluna quando se variava a vazão de fase contínua (fase aquosa contendo o zinco), a vazão de fase dispersa (emulsão primária) e a velocidade de agitação. Os autores perceberam que um aumento na vazão de fase contínua faz com que esta fase saia mais concentrada em zinco, em contrapartida do aumento da vazão da fase dispersa e da velocidade de agitação que diminuem a concentração de zinco na fase contínua que deixa o sistema.

Chang & Li (1983) estudaram a remoção de fenol se uma solução aquosa contendo 500ppm desse composto utilizando como fase membrana o querosene SV-02 e SPAN 80 como surfatante (20×10^3 ppm = 2,0% m/m). OS autores utilizaram como fase interna uma solução de NaOH com concentração igual a 10×10^3 ppm (1,0% m/m). O sistema utilizado era constituído de tubo de vidro oco com 6,2cm de diâmetro e 120cm de altura. A alimentação da solução de fenol era feita pela parte superior do tubo e a de emulsão primária pela parte inferior. A emulsão era dispersa com uso de um agitador magnético na parte inferior da coluna. Com este sistema, os autores conseguiram extrair 98% do fenol alimentado.

Jianhan *et al.* (1987) estudaram a extração de zinco utilizando uma coluna Oldshue-Rudston. A coluna, construída em acrílico, possuía 90mm de diâmetro e 1200mm de altura efetiva, dividida em 8 seções. No estudo, foram utilizadas soluções de zinco (200 a 1000ppm) como fase externa, uma fase membrana composta por D2EHPA (5% m/m), pelo surfatante S-205 (4% m/m) em querosene (91% m/m) e uma fase interna composta pó ácido sulfúrico (2 ou 4N). A razão entre a fase interna e a fase membrana foi igual a 2:1. A emulsificação foi realizada a uma velocidade de 3000rpm para a concentração de 2N e uma velocidade de 4000rpm para 4N, por um tempo de 20min. Os autores também variaram a razão entre fase alimentação e emulsão primária (22,5:0,4 a 22,5:1,5). Jianhan *et al.* (1987) observaram que um aumento na concentração inicial de zinco promove uma redução no percentual de extração, e que um aumento na acidez da fase interna e uma redução na razão entre fase externa e emulsão primária levam a maiores extrações.

Kataoka *et al.* (1992) simularam numericamente a extração de um metal bivalente utilizando a técnica de membranas líquidas surfatantes. Para os cálculos, consideraram que a extração ocorria pelo mecanismo de troca catiônica e consideraram os modelos de dispersão axial e de transferência de massa, para as fases contínua e dispersa, respectivamente. O modelo era constituído por 5 etapas, apresentadas na FIGURA 2.11. Os autores consideraram também uma aproximação quando o tempo de residência da fase dispersa é pequeno e a concentração do metal na fase alimentação é pequena. No modelo aproximado, as etapas 4 e 5 foram desprezadas

no cálculo da resistência total à transferência de massa. O modelo foi desenvolvido a fim de industrializar uma operação contínua utilizando a técnica de membranas líquidas surfatantes.

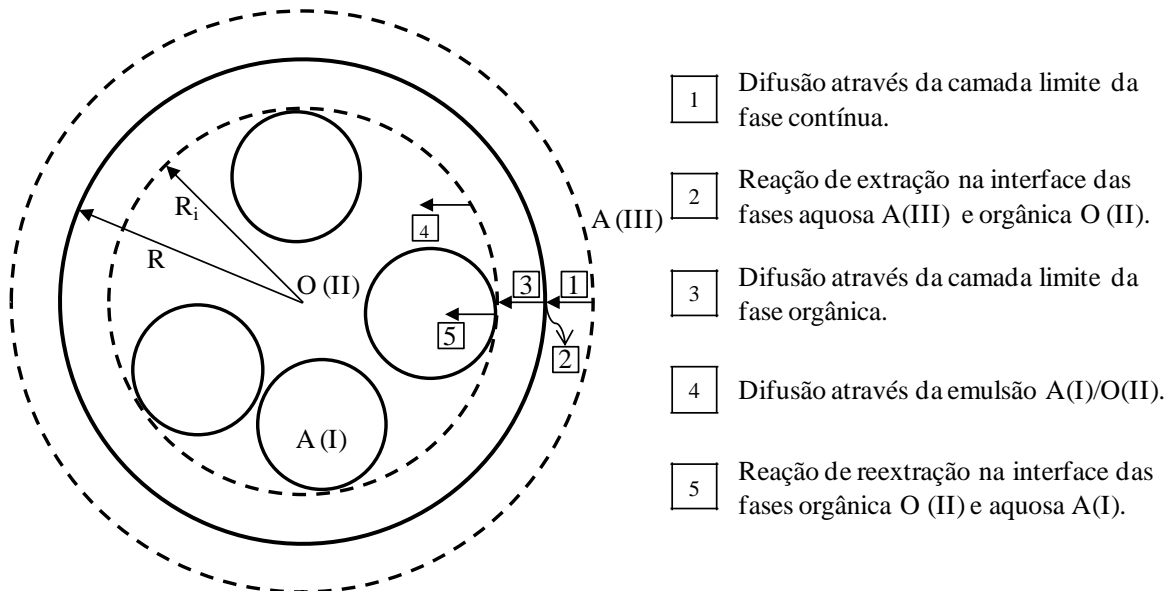


FIGURA 2.11 – Modelo da permeação de uma espécie metálica, a partir da fase aquosa, através de uma gota de emulsão

Fonte: KATAOKA et al., 1992 (adaptado)

Wang & Bunge (1990) estudaram a extração de fenol utilizando um estágio operando de forma contínua. O câmara de agitação possuía formato cilíndrico com diâmetro de 9cm e altura de 15cm e estava associada a um decantador cilíndrico com capacidade de aproximadamente 2L. A agitação durante a permeação (500rpm) foi realizada com um impelidor de alta eficiência de 2,5” (LabMaster A-310) acoplado a um agitador elétrico da marca Lightnin, modelo LabMaster DS 3004. Os autores utilizaram como fase interna uma solução LiOH e como fase membrana o surfatante Paradox 106 (3% m/m) em S100N (Solvent 100 Neutral), ambos da Exxon Chemical. A emulsão primária foi preparada em 4 bateadas de 350mL, com uma relação volumétrica A/O igual a 1,0/2,5. A fase alimentação e a emulsão primária foram alimentadas na câmara de agitação com uma razão de vazões igual a 9/1, sendo que as vazões utilizadas para a emulsão primária foram 4, 7 e 14mL/min e, para a fase alimentação foram 36, 63 e 126mL/min. Os desenvolveram modelos para tentar prever os resultados. Perceberam que quando utilizaram maiores concentrações de fenol e de LiOH, seus modelos geraram resultados mais próximos dos encontrados experimentalmente, enquanto para concentrações mais baixas, o modelo foi pior, provavelmente devido à dissociação do fenol.

2.3 Separação Níquel-Cobalto Utilizando Membranas Líquidas Surfatantes

A extração por membranas líquidas é um método alternativo à extração por solvente e, de um modo geral, apresenta bons resultados, tanto com relação à extração quanto com a relação à seletividade, mesmo para baixas concentrações de um dado metal (KUMBASAR, 2009).

Strzelbicki & Charewicz (1980) investigaram a separação níquel/cobalto, objeto deste trabalho, em diferentes meios, com membranas líquidas surfatantes, a partir de soluções com concentrações de 1,0g/L de cada um dos metais e pH 3,1. A fase membrana era composta de D2EHPA (6,3% v/v), um extratante, e Span 80 (3,0% v/v), um surfatante, em querosene. A solução da fase interna variou conforme o meio no qual a fase externa foi preparado. A permeação ocorreu com agitação de 648rpm por 40 min. Os meios utilizados e os resultados obtidos pelos autores estão expressos na TABELA 2.5.

TABELA 2.5 – Concentração final da fase interna e percentual de extração para o níquel e o cobalto em função dos diferentes meios utilizados.

FONTE: STRZELBICKI & CHAREWICZ, 1980 (adaptado).

Fase externa		Fase interna	Fase interna (g/L)		Extração (%)	
Sais de Ni e Co	Sal adicionado		Co	Ni	Co	Ni
Nitratos	-	HNO ₃ (2,0mol/L)	9,0	6,3	91	64
Nitratos	KNO ₃ (1,0mol/L)	HNO ₃ (2,0mol/L)	7,3	4,0	75	38
Cloretos	-	HCl (2,0mol/L)	8,3	4,4	84	45
Cloretos	KCl (1,0mol/L)	HCl (2,0mol/L)	3,9	1,5	40	15
Cloretos	KCl (3,0mol/L)	HCl (2,0mol/L)	0,77	1,7	8,7	17,5
Sulfatos	-	H ₂ SO ₄ (150g/L)	4,9	0,89	49	9,8
Sulfatos	K ₂ SO ₄ (1,0mol/L)	H ₂ SO ₄ (150g/L)	3,4	1,0	35	11

Como se pode observar na TABELA 2.5, a adição dos sais na fase externa prejudicou a extração tanto do níquel quanto do cobalto. A extração foi maior quando os metais foram adicionados na forma de nitratos, seguida pela extração dos metais na forma de cloretos e, por último, a partir dos sulfatos. O efeito da adição do sal foi menos pronunciado no caso dos sulfatos, não tendo o sal afetado a extração de níquel. A separabilidade dos metais para todos os sistemas foi baixa, pois a extração do níquel obteve um valor considerável em comparação à extração de cobalto.

Salum (1998) estudou a separação entre níquel e cobalto utilizando o CYANEX® 272 como extratante. As condições experimentais por ela utilizadas podem ser vistas na TABELA 2.6.

TABELA 2.6 – Melhores condições operacionais para a separação níquel/cobalto encontradas por Salum (1998).

Variáveis	Níveis
Extratante: CYANEX® 272 (g/L)	11,0
pH inicial da fase externa	5,0
Tempo de permeação (min)	21
Solução tampão	Ácido cítrico 0,50mol/L / citrato de sódio
Surfatante: ECA 4360 (%v/v)	3,0
Relação de volumes FM/FI	1:1
Relação de volumes FE/EP	5:1
Velocidade de agitação na permeação (rpm)	200 – 210
Temperatura (°C)	50°C
Concentração inicial de cobalto na FE (g/L)	1,5
Concentração inicial de níquel na FE (g/L)	95,0
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	0,375

Para a operação em um único estágio, nas condições selecionadas e mencionadas anteriormente, Salum (1998) obteve uma extração de 75,9%, conseguiu obter uma concentração de cobalto na FI de 28,8g/L e um número de operação de 1700, definido segundo a EQUAÇÃO (2.2). Nessa equação, tem-se que $[Co]_{FI}$ e $[Ni]_{FI}$ são, respectivamente, as concentrações de cobalto e níquel na fase interna, tomadas, para o cálculo, ao final do processo. O número de operação, definido por Salum (1998), fornece, simultaneamente, uma medida da extração e da seletividade.

$$\text{Número de Operação} = \% \text{ Extração } Co \cdot \left(\frac{[Co]_{FI}}{[Ni]_{FI}} \right)_{final} \quad (2.2)$$

Ribeiro Jr. *et al.* (2004) testaram as condições propostas por Salum (1998), porém utilizando o CYANEX® 302 como extratante ao invés do CYANEX® 272. Foram obtidos um percentual de extração de 60% e um número de operação de 494, em operação em estágio único.

Kumbasar & Sahin (2008) estudaram a utilização de membranas líquidas surfatantes para separação entre níquel e cobalto, em meio amoniacal, utilizando DBHQ (5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina) como agente extratante e TBP (tributil fosfato) como modificador. A solução reextratante utilizada foi ácido sulfúrico diluído com o agente complexante EDTA (ácido etileno diamino tetraacético). A solução utilizada como alimentação continha concentração de

500mg/L para os dois íons de interesse. As condições empregadas encontram-se na TABELA 2.7.

TABELA 2.7 – Condições experimentais ótimas para separação níquel/cobalto encontradas por Kumbasar & Sahin (2008).

Variáveis	Níveis
Concentração do extratante DBHQ (%m/m)	6,0
Concentração do modificador TBP (%m/m)	4,0
Concentração do surfatante SPAN 80 (%m/m)	8,0
Concentração do diluente querosene (%m/m)	82,0
pH inicial da fase externa	9,0
pH inicial da fase interna	5,5
Tempo de permeação (min)	4
Concentração de EDTA na fase interna (mol/L)	0,01
Relação de volumes FM/FI	6:5
Relação de volumes FE/EP	50:11
Velocidade de agitação na permeação (rpm)	700
Concentração inicial de cobalto na FE (mg/L)	500
Concentração inicial de níquel na FE (mg/L)	500

Os resultados encontrados por Kumbasar & Sahin (2008) foram um percentual de extração de 89% para o Co e de 0,4% para o Ni. A partir dos resultados obtidos por esses pesquisadores, foi calculado o número de operação, segundo a EQUAÇÃO (2.2). O valor encontrado foi 22.028.

Kumbasar & Tutkun (2008) estudaram a separação de níquel e cobalto, em meio sulfúrico, a partir de uma solução contendo diversos íons. Inicialmente, fizeram a adição de reagentes à solução para promover a precipitação da maioria dos íons presentes e ajustar o pH. A solução assim obtida continha 1,2g/L de Co e 1,5g/L de Ni. Foi também adicionado à solução de alimentação tiocianato de amônio (NH_4SCN), objetivando aumentar a seletividade do cobalto diante o níquel, além de um par tampão ácido acético/acetato de sódio. Utilizaram uma fase membrana constituída do extratante TOA (tri-n-octil-amina ou Alamina 300, mostrado na FIGURA 2.12), produzido pela Cognis Corp., e do surfatante ECA 4360J, fornecido pela ExxonMobil dissolvidos em querosene. A fase interna preparada por estes pesquisadores era uma solução de amônia. A emulsão primária foi preparada gotejando-se a fase interna à fase membrana, por meio de uma bureta, por cerca de 8 min. As duas fases foram mantidas sob agitação de 1.800rpm, por 20 min.

Os parâmetros avaliados por Kumbasar & Tutkun (2008) estão presentes na TABELA 2.8. Foi utilizado um tempo de 5min de permeação em todos os experimentos.

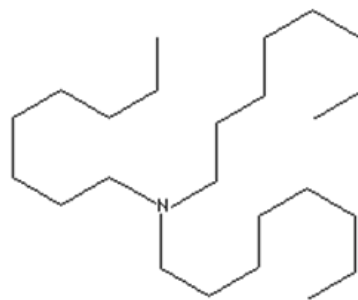


FIGURA 2.12 – Fórmula estrutural do TOA

TABELA 2.8 – Condições estudadas por Kumbasar & Tutkun (2008) e melhores condições encontradas.

Condições estudadas	Níveis avaliados	Melhor resultado
ECA 4360J na FM (%m/m)	1,0; 1,5; 2,0; 3,0*	2,0
TOA na FM (%m/m)	1,5; 2,0; 3,0; 4,0*; 6,0; 8,0	2,0
pH da FE	3,8; 4,0*; 4,3; 4,5; 4,8; 5,0	4,5
SCN ⁻ na FE (mol/L)	0,15; 0,20; 0,25; 0,30*; 0,40; 0,50; 0,75;	0,3
	1,00	
NH ₃ na FI (mol/L)	3,0; 4,0; 5,0; 6,0*; 9,0; 12,0	6,0
Relação de fases EP/FE	0,25; 0,29; 0,33; 0,40*	0,25
Relação de fases FI/FM	0, 50; 0,60; 0,80; 1,00*; 1,20; 1,50	1,00
Agitação na permeação (rpm)	300*; 400; 500; 600	400

*Valores fixados nos experimentos em que o efeito da condição não estava sendo estudado.

Dentre as conclusões obtidas pelos autores estão:

- Quanto maior a concentração de surfatante, maior a estabilidade da emulsão primária, melhorando, assim, a extração de cobalto. Porém com concentrações muito altas de surfatante, o aumento da viscosidade da fase membrana prejudica a transferência de massa;
- Na faixa de concentrações de TOA estudada, de 1,5 a 8,0% m/m, não foram observadas grandes variações na estabilidade do sistema e nos resultados de extração, por isso, os autores acreditam que a etapa controladora do processo é a difusão na camada limite externa;
- Observaram que ocorre um aumento na extração de cobalto quando o pH aumenta de 3,8 para 4,5 e que ocorre uma ligeira diminuição da extração acima do pH 4,5;
- O íon Co²⁺ forma o complexo Co(SCN)₄²⁻ com o ânion tiocianato, de geometria tetraédrica e os autores acreditam que o níquel forme o complexo Ni(SCN)₄(H₂O)₂²⁻, que tem

geometria octaédrica, de modo que haveria um impedimento estérico para a extração do níquel que não haveria para o cobalto. Para concentrações de tiocianato acima de 0,3mol/L não foram observadas melhorias na extração;

- O aumento da concentração de amônia na FI aumenta a extração de cobalto, porém acima de 6,0mol/L, não foram observadas grandes melhorias na extração;
- O aumento na agitação do sistema durante a permeação aumenta a transferência de massa, porém velocidades muito altas promovem um aumento na quebra da membrana, diminuindo os percentuais de extração;
- Quando a relação de fases EP/FE aumenta, tem-se uma quantidade maior das fases interna e membrana para promover a extração, o que aumenta o gasto de reagentes;
- A extração de cobalto aumentou quando se promoveu um aumento na relação de fase FI/FM até o valor de 1,0. Acima desse valor, observou-se uma diminuição da extração.

Definidas as melhores condições de extração, Kumbasar & Tutkun (2008) estudaram a seletividade do sistema, utilizando soluções de alimentação com diferentes concentrações de níquel e cobalto. Na TABELA 2.9, estão representadas as concentrações utilizadas para a fase externa, os percentuais de extração e a seletividade do sistema. A seletividade é a razão entre as concentrações de cobalto e níquel nas fases interna e externa, como pode ser visto na EQUAÇÃO (2.3).

$$\text{seletividade} = \beta = \frac{\left(\frac{[\text{Co}]}{[\text{Ni}]}\right)_{\text{FI}}}{\left(\frac{[\text{Co}]}{[\text{Ni}]}\right)_{\text{FE}}} \quad (2.3)$$

TABELA 2.9 – Percentuais de extração e seletividade para diferentes concentrações de soluto na FE.

FONTE: KUMBASAR & TUTKUN, 2008 (adaptado).

Concentração na FE (g/L)		Extração (%)		β (5min)
Co	Ni	Co	Ni	
0,1	0,1	99,5	2,9	34,3
0,2	0,2	99,5	2,4	41,5
0,3	0,3	99,7	1,6	62,2
0,5	0,5	97,5	0,9	108,3
0,1	0,5	99,6	4,0	24,9
0,1	1,0	99,6	5,0	19,9

Analisando os resultados mostrados na TABELA 2.9, verifica-se um aumento na seletividade do sistema com o aumento da concentração dos solutos quando os dois metais possuíam a mesma concentração e observa-se, também, uma diminuição da seletividade quando se aumenta a concentração de níquel em relação à de cobalto.

Kumbasar & Kasap (2009) estudaram a separação Ni/Co em meio amoniacal utilizando 8-hidroxiquinolina (8-HQ), um extratante do tipo quelante, cuja fórmula estrutural está mostrada na FIGURA 2.13. A fase externa foi preparada a partir da dissolução de sulfatos de níquel e de cobalto (concentração de Ni e de Co entre 0,3 e 0,5g/L) com adição de amônia e peróxido de hidrogênio. A amônia é um agente complexante, tanto do níquel quanto do cobalto, formando, respectivamente, os compostos níquel hexaamina e cobalto hexaamina ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ e $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$). A adição de peróxido de hidrogênio oxida somente o Co(II) a Co(III), tendo-se presente no meio, assim, o complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, que não reage com o 8-HQ, possibilitando a extração seletiva do níquel.

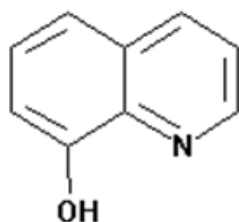


FIGURA 2.13 – Fórmula estrutural do 8-HQ

A fase membrana proposta por Kumbasar & Kasap (2009) consistia do extratante 8-HQ e do surfatante ECA 4360J dissolvidos em querosene. A fase interna era composta por EDTA e o tampão fosfato ácido de sódio (Na_2HPO_4)/ácido cítrico. Para a obtenção da emulsão primária, as fases membrana e interna foram mantidas sob agitação (1.800rpm) por 20min. Para os ensaios, foi utilizado um tempo de permeação de 10min e uma agitação de 250rpm. Os outros parâmetros estudados são mostrados na TABELA 2.10.

TABELA 2.10 – Condições estudadas por Kumbasar & Kasap (2009) e as melhores condições encontradas.

Condições estudadas	Níveis avaliados	Melhor resultado
ECA 4360J na FM (%m/m)	2,0; 3,0; 4,0; 6,0*	4,0
8-HQ na FM (%m/m)	1,0; 2,0*; 3,0; 4,0; 5,0	4,0
pH da FE	8,5; 9,0; 9,5; 10,0*; 10,5; 11,0	10,0
NH ₃ na FE (mol/L)	2,0; 4,0; 5,0; 6,0*; 7,0; 8,0	6,0
EDTA na FI (mol/L)	0,0; 0,01; 0,025*; 0,050; 0,075	0,025
pH da FI	3,0; 4,0*; 5,0; 6,0	4,0
Relação de fases EP/FE	0,16; 0,17; 0,19*; 0,21; 0,24	0,21
Relação de fases FI/FM	0, 2; 0,5; 0,6*; 0,8; 1,00	0,8

*Valores fixados nos experimentos em que o efeito da condição não estava sendo estudado.

Dentre as conclusões obtidas pelos autores estão:

- Há um aumento na extração de níquel, atingindo um máximo em pH 10. Acima desse valor, o complexo formado entre a amônia e o níquel se torna estável, prejudicando a extração do níquel;
- O aumento na concentração de amônia na fase externa até 6,0mol/L acarretou um aumento na extração de níquel, acima desse valor não se observou melhorias no processo;
- O aumento na concentração de surfatante prejudica o processo de difusão através da fase membrana, porém concentrações muito baixas não fornecem uma estabilidade necessária para a execução da extração por meio das membranas líquidas surfatantes;
- Quando se aumenta a concentração de extratante, há uma melhora na extração devido ao aumento da quantidade desse reagente disponível, e da estabilidade do sistema devido ao aumento da viscosidade da fase membrana, porém, para concentrações muito elevadas do mesmo, o aumento da viscosidade passa a ser prejudicial ao processo de difusão através da fase membrana;
- Quanto menor for o pH da fase interna, maior será a força-motriz do processo, acarretando em um maior percentual de extração do níquel, porém, em valores de pH muito ácidos, observou-se uma diminuição da extração;
- Foi observado um aumento da extração com o aumento da concentração de EDTA na fase interna, porém esse aumento se torna insignificante acima da concentração de 0,025mol/L de EDTA;
- A extração de níquel aumentou quando se promoveu um aumento na relação de fase FI/FM até o valor de 0,8. Acima desse valor, observou-se uma diminuição da extração devido a um aumento na instabilidade do sistema;

- Quando a relação de fases EP/FE aumenta, tem-se uma quantidade maior das fases interna e membrana para promover a extração, por isso ela aumenta, porém, há também um aumento no gasto com reagentes.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, que teve como objetivo principal a remoção de cobalto e a separação cobalto/níquel, a partir de um licor sintético rico em níquel, contendo aproximadamente 50g/L desse metal, 5,0g/L de cobalto e 11,3g/L de sódio, foi feito um acompanhamento das concentrações desses metais nas fases externa e interna, em todos os ensaios realizados, para cálculo das seguintes variáveis-resposta: percentuais de extração de cobalto e de níquel e recuperações de cobalto e níquel. Essas variáveis estão descritas pelas EQUAÇÕES (3.1) e (3.2).

$$\begin{aligned} \% \text{ Extração} = \% E &= \left(1 - \frac{(m_{FE}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \\ &= \left(1 - \frac{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Recuperação} = \% R = \left(\frac{(m_{FI}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{(V_{FI}[M]_{FI})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

O percentual de extração (%E) refere-se à massa de um dado elemento que foi removida da fase externa, não importando se ela se dirigiu para a fase interna ou permaneceu na fase membrana. Já o percentual de recuperação (%R) refere-se à quantidade efetiva do soluto que foi para a fase interna em relação à quantidade mássica que se tinha inicialmente na fase externa.

Adicionalmente, foi determinada a concentração de lítio nas fases externa e interna, metal utilizado como traçador no processo para determinar o percentual de quebra da membrana (EQUAÇÃO (3.3)), nos diversos experimentos.

$$\% \text{ Quebra} = \left(\frac{m_{FE}^{Li} \text{ final} - m_{FE}^{Li} \text{ inicial}}{m_{FI}^{Li} \text{ inicial}} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Nessas equações, m , M , FE , FI , V , $[M]$ representam a massa de metal em uma dada fase, o metal em questão, a fase externa, a fase interna, o volume de uma dada fase e a concentração de metal em uma determinada fase, respectivamente.

Nesta seção, serão apresentados os materiais utilizados, uma descrição de como foram realizadas as etapas da extração por membranas líquidas surfatantes (emulsificação, permeação (incluindo controle de pH da fase externa), decantação e desemulsificação) e os diversos ensaios

realizados. Quanto aos ensaios, primeiramente, foi feita uma avaliação de alguns parâmetros operacionais (concentração de extratante, pH inicial da fase externa, tempo de permeação, concentração de surfatante, concentração de ácido na fase interna e temperatura da permeação) para determinação das melhores condições dentre as investigadas, seguida de um estudo de sistemas multiestagiados (esgotamento de cobalto no licor, reutilização da fase membrana e uma associação de esgotamento do licor com reutilização da fase membrana) e, por último, uma comparação entre dois diferentes surfatantes não iônicos (ECA 4360 e Infineum C9268).

3.1 Materiais

3.1.1 Equipamentos

- Agitador magnético com aquecimento – Fisatom – modelo 752 A;
- Agitador mecânico – Fisatom – modelo 713 D;
- Balança analítica – Digimed – modelo DG 8000;
- Balança analítica – Quimis Líquido – modelo Q-500L210C;
- Banho termostático – Haake – modelo D8;
- Cronômetro Technos – modelo Cronus 1/100;
- Desemulsificador eletrostático;
- Liquidificador Walita Firenze;
- pH-metro digital – Corning – modelo 430;
- Reator encamisado de acrílico com 9 cm de diâmetro interno e 15 cm de diâmetro externo, 12 cm de altura e capacidade nominal para ≈ 750 mLm, acoplado a uma hélice de vidro de 19 cm de comprimento, com três pás de vidro, igualmente espaçadas, de aproximadamente 2,7 cm cada, com inclinação de 30° em relação ao eixo (FIGURA 3.1);
- Vidrarias diversas.

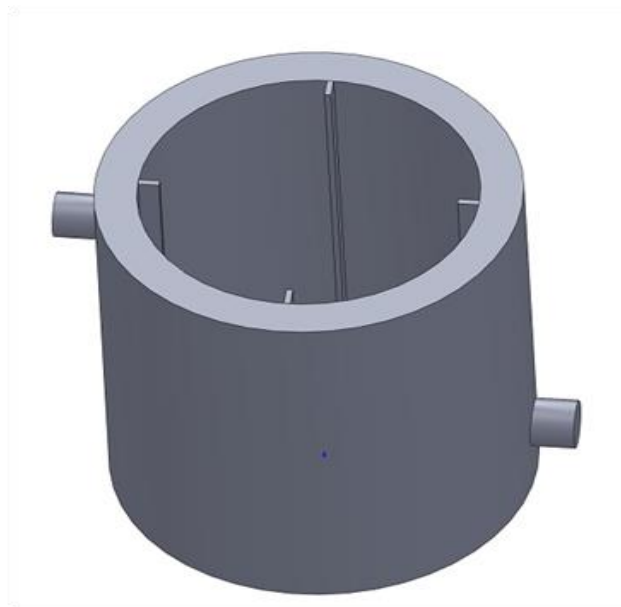


FIGURA 3.1 – Reator utilizado nos ensaios

3.1.2 Reagentes

- Ácido cítrico, da Vetec, com 99,5% de pureza, massa molar 192,13g/mol;
- Ácido sulfúrico, da Vetec, com 95% de pureza, massa molar 98,08g/mol e densidade 1,84g/mL;
- CYANEX[®] 272, ácido di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, da Cytec, com 85% de pureza, massa molar 289,97g/mol, densidade de 0,92g/mL a 24°C, viscosidade de 142cP e 37cP a 25°C e 50°C, respectivamente, utilizado como extratante, fazendo o papel de transportador do metal no mecanismo de contra-transporte;
- ECA 4360, uma poliamina, n-oligo(etilenoimina)succinimida-poliisobutileno, da Paramins, com densidade 0,9213g/mL, viscosidade 97cSt a 100°C, contendo 2,13% em peso de nitrogênio;
- Escaid[™] 110, da Exxon Chemicals Ltd., uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, com densidade entre 0,7860 e 0,8150g/mL a 20/4°C e viscosidade de 1,72cP a 25°C e 1,34cP a 40°C;
- Hidróxido de sódio, da Vetec, com 97% de pureza, massa molar 40,00g/mol;
- Infineum C9268, uma mistura de compostos destacando-se poliolefinamida, alquenamina, nafta pesada hidrotratada e poliolefina, da Infineum International Limited, com densidade 0,9145g/mL a 15°C, viscosidade 600cSt a 100°C, contendo 1,20% em peso de nitrogênio;

- Sulfato de cobalto heptahidratado, da Dinâmica, com 99% de pureza, massa molar 281,1g/mol;
- Sulfato de lítio monohidratado, da Vetec, com 98% de pureza, massa molar 127,95g/mol;
- Sulfato de níquel hexahidratado, da Vetec, com 98% de pureza, massa molar 262,86g/mol.

3.1.3 Preparo de soluções

3.1.3.1 Preparo do licor sem tampão

- Aqueceu-se água destilada, aproximadamente metade do volume total da solução desejada, em um béquer até uma temperatura entre 60 e 70°C;
- Pesaram-se as massas de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necessárias para que a solução final tivesse concentração de Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, de 5,0 e 50g/L, que foram adicionadas lentamente à água pré-aquecida, sob ação de um agitador magnético;
- Após total adição dos sais supracitados, esperou-se a solução esfriar;
- Pesou-se a quantidade de NaOH necessária para preparar uma solução de 11,3g/L de Na^+ e dissolveu-se esse reagente em uma quantidade de água tal que se somada à solução que já havia no béquer com os sulfatos de cobalto e níquel dissolvidos ainda não completasse o volume desejado;
- Sob agitação magnética, adicionou-se a solução de NaOH lentamente à solução do béquer, alternando-se com adição de ácido sulfúrico concentrado e medindo-se o pH continuamente, de modo a evitar uma elevação do pH que pudesse levar à precipitação dos íons dissolvidos, e visando manter esse parâmetro em um valor desejado;
- Esperou-se a solução esfriar, pois a adição de soda e ácido provoca aumento da temperatura da solução;
- Verteu-se o licor obtido em um balão volumétrico e completou-se o volume;
- Filtrou-se a solução para remoção de substâncias insolúveis.

3.1.3.2 Preparo do licor com tampão

- Aqueceu-se água destilada, aproximadamente metade do volume total da solução desejada, em um béquer até uma temperatura entre 60 e 70°C;
- Pesou-se a massa de ácido cítrico necessária para se obter uma solução 0,5mol/L e adicionou-se esta à água pré-aquecida, sob agitação, utilizando um agitador magnético;

- Pesaram-se as massas de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necessárias para que a solução final tivesse concentração de Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, de 5,0 e 50g/L, que foram adicionadas lentamente à solução de ácido cítrico, ainda sob agitação;
- Após total adição dos sais supracitados, esperou-se a solução esfriar;
- Preparou-se uma solução concentrada de NaOH, sem se preocupar com a concentração obtida, visto que o objetivo era utilizá-lo para fazer o par tampão;
- Sob agitação magnética, adicionou-se lentamente, à solução contendo os sais de cobalto e níquel, a solução de NaOH, medindo-se continuamente o pH, até atingir o valor desejado;
- Esperou-se a solução esfriar, pois a adição de soda provocou um ligeiro aumento da temperatura da solução;
- Verteu-se o licor obtido em um balão volumétrico e completou-se o volume;
- Filtrou-se a solução para remoção de substâncias insolúveis.

3.1.3.3 *Preparo da fase membrana*

- Mediram-se os volumes, em provetas, do CYANEX[®] 272 e do ECA 4360, com base nas concentrações pré-determinadas, que foram vertidos para um béquer;
- Adicionou-se aos reagentes supracitados um pequena quantidade de Escaid[™] 110 (diluyente), agitando, sob agitação magnética, essa mistura contida no béquer;
- Colocou-se o conteúdo do béquer em um balão volumétrico e completou-se o volume com Escaid[™] 110.

3.1.3.4 *Preparo da fase interna*

- Pesou-se uma quantidade necessária de $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para se obter uma solução 0,1mol/L de Li^+ ;
- Mediu-se o volume de H_2SO_4 concentrado necessário para preparar a fase interna com a concentração pré-estabelecida;
- Em um béquer, contendo água e sob agitação magnética, adicionou-se, primeiramente, o sulfato de lítio monohidratado e depois, lentamente, o ácido sulfúrico;
- Esperou-se a solução esfriar;
- Em seguida, verteu-se a solução para um balão volumétrico e completou-se o volume com água deionizada.

3.2 Etapas dos Ensaio de Membranas Líquidas Surfatantes

O processo de membranas líquidas surfatantes é constituído de quatro etapas, mostradas na FIGURA 3.2. Portanto, para efetuar a separação desejada, em ensaios de bancada utilizando a técnica de membranas líquidas surfatantes, é necessário que sejam realizadas cada uma dessas etapas, conforme explicado a seguir.

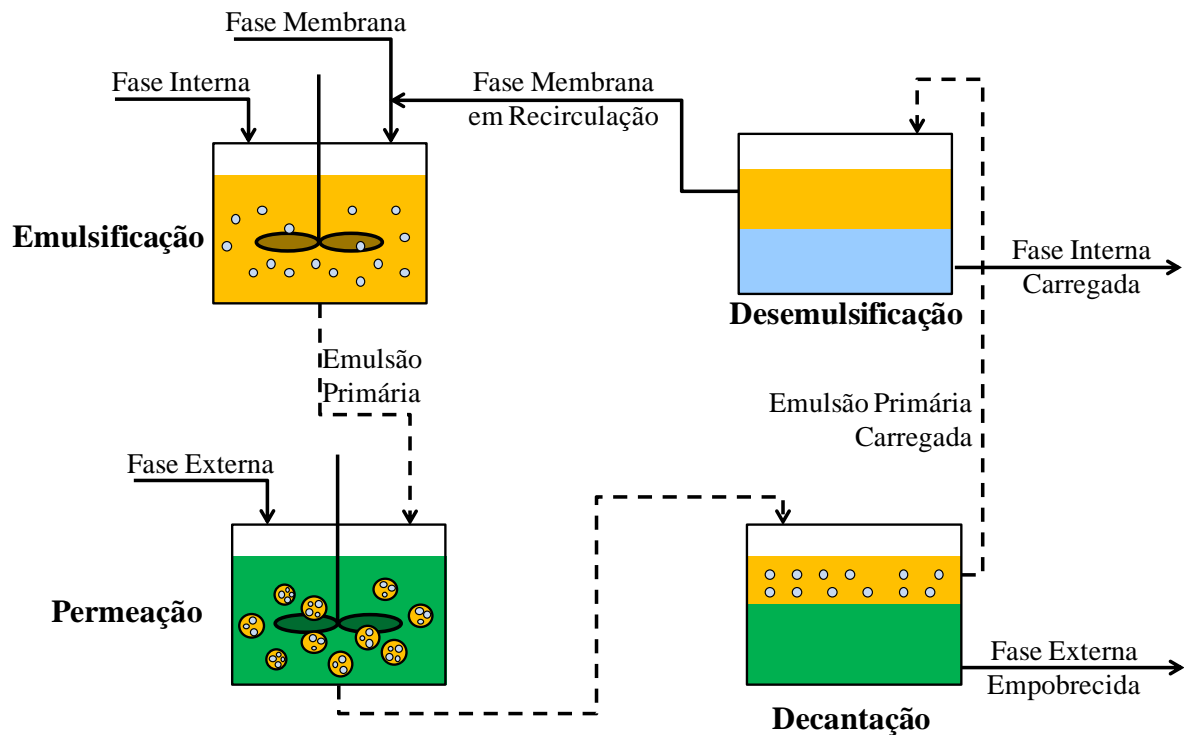


FIGURA 3.2 – Etapas do processo de membranas líquidas surfatantes

3.2.1 Obtenção da emulsão primária

A emulsão primária foi obtida por cisalhamento, a alta velocidade, da fase interna com a fase membrana. Para isso, foi utilizado um liquidificador.

Inicialmente, mediram-se os volumes desejados de FM e FI em provetas, com base na relação de fases pré-estabelecida (relação A/O igual a 1/1), e a FM foi colocada no liquidificador, ligando-o em seguida. A FI foi adicionada lentamente com o liquidificador ligado, contendo a FM, disparando-se o cronômetro assim que a adição foi iniciada e demorando-se 15 segundos para que ela se completasse. O tempo de emulsificação foi de 5 minutos e a velocidade de agitação de 13.000rpm, parâmetros escolhidos com base no trabalho desenvolvido por Salum (1998). Em todos os ensaios, o volume preparado esteve entre 200mL e 260mL de

emulsão primária, que garantem a obtenção de uma emulsão com gotículas com o tamanho desejado, em torno de 5µm. Volumes inferiores a 200mL levam à obtenção de emulsões primárias com gotículas muito pequenas, que prejudicam a etapa de desemulsificação e volumes elevados no liquidificador utilizado produzem emulsões com gotículas maiores que favorecem a quebra da membrana e reduzem a área interfacial, prejudicando a transferência de massa.

3.2.2 Etapa de permeação

Na permeação, ou formação da emulsão múltipla, foi colocado o volume desejado do licor, já aquecido à temperatura do ensaio (30, 40 ou 50°C), em um reator com banho térmico e iniciada a agitação, com um agitador mecânico e impelidor com uma hélice de 3 pás. A hélice foi parcialmente mergulhada no licor, de modo que, com a adição da emulsão primária, ficasse completamente imersa. Com a fase externa dentro do reator, iniciou-se a contagem do tempo com a adição da emulsão primária, feita de forma lenta, porém gastando aproximadamente 15 segundos em sua adição.

Vários são os parâmetros de importância nessa etapa. No presente trabalho, foram avaliadas a influência da concentração de extratante (1,0 a 5,0% v/v), do pH da fase externa (3,0 a 6,0), do tempo de permeação (1 a 60min), da concentração de surfatante (1,0 a 6,0% v/v), da concentração de H₂SO₄ na fase interna (0,5 a 2,0mol/L) e da temperatura (30 a 50°C), mas os parâmetros velocidade de agitação durante a permeação e relação volumétrica das fases FE/FM/FI foram fixadas em 205rpm e 10/1/1, respectivamente.

3.2.2.1 Controle do pH

O uso de uma solução tampão, para controle de pH, é uma técnica muitas vezes utilizada em ensaios de bancada, mas pouco utilizada industrialmente. Apesar de implicar uma facilidade para o processo, a adição de uma substância completamente diferente à solução pode acarretar um aumento considerável no custo do processo.

A adição de base ou ácido, para ajuste do pH, durante o processo é muito utilizada industrialmente, porque é uma técnica simples e mais barata que a adição de uma solução tampão.

O *pré-equilíbrio parcial do extratante*, que consiste em transformar parte do extratante ácido em um sal, para diminuir a liberação de prótons durante a extração que provocariam diminuição do pH, é muito utilizado na extração líquido-líquido.

Sendo assim, foram avaliadas as três possibilidades de controle do pH da fase externa, cujos procedimentos são apresentados a seguir.

3.2.2.1.1 Utilização de uma solução tampão

No ensaio em que o pH era controlado pela solução tampão presente na fase externa, foi utilizado um licor preparado conforme informado no item 3.1.3.2, lembrando que o par tampão utilizado foi ácido cítrico / citrato de sódio, o mesmo utilizado por Salum (1998), a uma concentração 0,5mol/L. O pH da fase externa, após a adição do par tampão era ajustado para 4,5. As soluções das fases membrana e interna foram preparadas segundo os itens 3.1.3.3 e 3.1.3.4, respectivamente. As condições empregadas nos ensaios com fase externa contendo o par tampão estão mostradas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Variáveis fixadas para avaliação da extração de cobalto e separação cobalto/níquel com controle de pH.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Velocidade permeação (rpm)	205
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	0,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	3,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (% v/v)	2,0
Volume FE (mL)	200
pH da FE	4,5

3.2.2.1.2 Adição de NaOH

A adição de NaOH foi utilizada para os licores que não continham a solução tampão. Desejava-se que o volume da fase externa não fosse significativamente alterado, assim, em um primeiro momento, optou-se por preparar uma solução de NaOH, com concentração a mais próxima possível da condição de saturação, porém com uma viscosidade não tão elevada. Por outro lado, quando se faz essa opção, a concentração da solução de NaOH utilizada é elevada e quando a

solução entra em contato com a fase externa pode haver a formação de precipitado. Por esse motivo, se pensou no gotejamento da solução de hidróxido de sódio para se evitar a precipitação. Em um primeiro momento, para a adição dessa solução, foi utilizada uma bureta, ajustada para que a solução fosse gotejada dentro do reator durante a permeação, mas foi observado que as gotas que caíam da mesma eram muito grandes, mesmo utilizando-se a menor bureta disponível (10mL) e havia a formação de precipitados no local em que as gotas caíam.

Para solucionar esse problema, a bureta foi substituída por uma micropipeta, com capacidade de 1 a 10mL, diminuindo, assim o tamanho das gotículas de hidróxido de sódio, mas estas ainda se mostraram grandes. A tentativa posterior foi o uso de uma micropipeta com capacidade de 10 a 100 μ L, com a qual foram obtidas gotículas de um tamanho suficientemente reduzido que evitasse a formação de precipitados de grandes dimensões. O que se formava era pouco e era facilmente solubilizado. Adicionalmente, o volume de NaOH gasto para o controle de pH era pequeno.

Definido o procedimento de adição da solução de hidróxido de sódio, foi feita a titulação da solução de NaOH utilizada, com uma solução de HCl 1,0mol/L, para determinação de sua concentração para preparação de novas soluções para os ensaios posteriores. Foi encontrada, para a solução de NaOH, uma concentração de aproximadamente 9,0mol/L. Dessa forma, foi utilizada, nos demais ensaios, uma solução de NaOH 9,0mol/L. Ressalta-se que, com essa solução, o pH da fase externa era controlado, mas não se mantinha totalmente constante, pois não se podia adicionar rapidamente o NaOH, uma vez que a pequena quantidade de precipitado formada localmente no ato da adição do NaOH precisava ser dissolvida. Assim, ao longo da permeação, se verificava um pequeno e contínuo abaixamento do pH.

Por esse motivo, mesmo após a escolha das condições acima mencionadas (micropipeta com capacidade de 10 a 100 μ L e solução de NaOH de 9,0mol/L), foi feito um experimento com uma solução de hidróxido de sódio com a metade da concentração anteriormente definida (4,5mol/L), na tentativa de se evitar completamente a formação de precipitado e, com isso, possibilitar uma adição mais rápida de NaOH, evitando o abaixamento de pH no início da permeação. Nessa condição, o ajuste de pH foi mais difícil devido à concentração mais baixa de NaOH, sendo necessária a adição de uma maior quantidade dessa solução e havendo a formação de uma grande quantidade de um precipitado mais fino associada a uma variação de volume da fase externa significativa, o que não é desejado.

Como, para um processo industrial, é mais complexo haver a formação de precipitados que podem provocar entupimentos de tubulações e danos a instrumentos, optou-se, então, por adotar, como procedimento padrão, a adição de uma solução de NaOH 9,0mol/L que implicava uma quantidade menor de solução de NaOH, de forma que o pH ficasse parcialmente controlado, e que a formação de precipitado fosse pequena com cristais facilmente solubilizados. Registre-se que parcialmente controlado implica dizer que o pH não variava bruscamente como em um sistema em que o pH não é controlado, porém não era constante durante toda a permeação. A variação era um pouco maior no início da permeação e, assim, a solução de NaOH era adicionada em maiores quantidades no início do processo. Como é impossível impedir a formação local de precipitado quando uma gota de solução de NaOH cai no reator durante a permeação, o gotejamento assim realizado permitia que o precipitado formado tivesse tempo de solubilizar.

Nos ensaios realizados, foi utilizado um licor preparado conforme descrito no item 3.1.3.1, e o pH ajustado para 4,5 aproximadamente. As soluções das fases membrana e interna foram preparadas segundo apresentado nos itens 3.1.3.3 e 3.1.3.4, respectivamente. As condições empregadas nos ensaios realizados foram as mesmas apresentadas na TABELA 3.1.

3.2.2.1.3 Pré-equilíbrio do extratante

A fim de observar o comportamento do sistema mediante o pré-equilíbrio do extratante, foram realizados dois ensaios. No primeiro, a fase membrana foi preparada conforme procedimento descrito no item 3.1.3.3 e só então foi feito o seu pré-equilíbrio com uma solução de NaOH. No segundo, primeiramente, adicionou-se o CYANEX[®] 272 em uma pequena quantidade de Escaid[™] 110, realizando-se, a seguir, o pré-equilíbrio do extratante com uma solução de NaOH; a partir daí, acrescentou-se o ECA 4360 e o volume foi completado com Escaid[™] 110. Em ambos os casos, foi utilizada uma solução de NaOH capaz de neutralizar 50% do extratante. As fases externa e interna foram preparadas, respectivamente, de acordo com os itens 3.1.3.1 e 3.1.3.4. As condições utilizadas nos ensaios também são as mostradas na TABELA 3.1.

Realizados os dois experimentos anteriores, foram realizados dois outros com fase membrana pré-equilibrada, com o intuito de se avaliar se após a obtenção da emulsão primária, antes da permeação, a fase membrana retorna à condição inicial ou mantém a forma pré-equilibrada. Para tal, foi preparada, em um balão de 250mL, uma fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 2% de ECA 4360. O restante do volume foi completado com Escaid[™] 110.

A concentração de 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 equivale a 9,4g/L ou 0,0325mol/L. Assim, para pré-equilibrar o extratante, preparou-se uma solução de NaOH com aproximadamente essa mesma concentração molar (0,0325mol/L). O pH da solução de NaOH foi medido, encontrando-se um valor de 12,73.

Em seguida, em um funil de separação, foram colocados 100mL da solução de NaOH e 100mL da fase membrana previamente preparadas, como mostrado na FIGURA 3.3. O funil foi tampado e agitado manualmente, de forma suave, para evitar a formação de emulsão. Houve a formação de uma espuma que permaneceu na interface. As fases foram separadas com o auxílio de um coalescedor eletrostático com uma frequência de 5kHz e uma voltagem em torno de 1.700V. A fase membrana foi reservada e a fase aquosa teve seu pH medido.

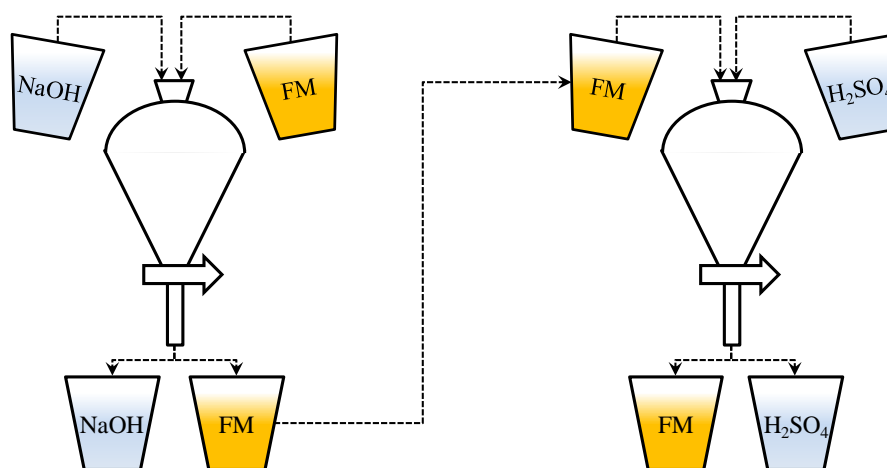


FIGURA 3.3 – Esquema de execução da avaliação do pré-equilíbrio

A fase membrana reservada foi, então, colocada em contato com uma solução de ácido sulfúrico com uma concentração bem próxima à do extratante (0,0325mol/L). O pH da solução medido foi de 1,4. Escolheu-se uma baixa de concentração de ácido para facilitar o acompanhamento do pH ao longo do experimento, pois, dessa forma, pequenas variações desse parâmetro podem ser detectadas. O funil foi tampado, o sistema foi agitado manualmente, de forma suave, e, a seguir, as fases foram separadas. A solução ácida, depois de separada da fase membrana, teve seu pH medido.

O procedimento foi repetido utilizando-se uma solução de NaOH com uma concentração equivalente à metade da anteriormente utilizada, ou seja 0,0162mol/L. O pH dessa solução foi medido antes e depois dela ser colocada em contato com a fase membrana. O pH inicial da

solução foi 12,42. A fase ácida, de pH 1,4, que entrou em contato posteriormente com a fase membrana pré-equilibrada teve o seu pH medido.

3.2.3 Decantação e separação de fases

Ao fim da etapa da permeação, a agitação era interrompida e o conteúdo do reator era transferido para um funil de separação, para que ocorresse a separação da EP e da FE. A fase externa (licor empobrecido), por ser mais densa, decanta e vai para o fundo do funil, de onde é retirada e transferida para uma proveta para medição do volume; e a emulsão primária carregada, menos densa, fica como sobrenadante, sendo retirada do funil após a FE, sendo transferida para outra proveta para seguir para a etapa de coalescência.

Em função da separação das fases, tem-se uma menor área de contato entre elas (não há mais agitação, a EP não está mais dispersa no licor, a temperatura é inferior à utilizada nos ensaios de permeação). Acredita-se que, mesmo assim, possa ocorrer passagem de soluto da fase externa para a fase interna nessa etapa. Sendo assim, para padronização dos ensaios, foi utilizado um tempo de decantação de 15 minutos, para se ter uma boa separação das fases envolvidas e para garantir que todas as amostras enviadas para análise tenham um tempo tal, na decantação, que garanta que a transferência de massa nessa etapa, se porventura houver, não afete a análise comparativa dos resultados.

3.2.4 Coalescência e separação das fases interna e membrana

Para a realização da desemulsificação (coalescência das fases que compõem a emulsão primária), o instrumental utilizado foi um coalescedor eletrostático, desenvolvido por Konzen (2000). A emulsão primária carregada no soluto era colocada no interior do coalescedor e submetida a um campo elétrico com altas tensões e altíssimas frequências. As gotículas de fase interna, pelo fato de serem polares, se orientam com o campo elétrico. A utilização de um campo alternado promove uma vibração nas moléculas quando elas tentam se orientar nesse campo, promovendo a colisão das gotículas de fase interna. A vibração gerada pela alternância do campo facilita o deslocamento das gotículas de fase interna pela fase membrana e, quando elas adquirem massa suficiente, vão para o fundo do coalescedor devido à maior densidade em relação à fase membrana, arrastando outras gotículas que se encontram em seu caminho. Para facilitar ainda mais a movimentação das gotículas, a cada 5 a 10 minutos, o sistema era agitado.

Considerava-se que as fases membrana e interna carregada estavam totalmente separadas quando não se observavam variações nos volumes das mesmas. Nesse momento, as fases separadas eram colocadas em um funil de separação para que pudessem ser coletadas isoladamente. A fase interna carregada seguia para as próximas etapas de tratamento do soluto e a fase membrana para tratamentos específicos, caso necessário, para reposição de pequenas quantidades perdidas e volta ao sistema para reutilização.

Na desemulsificação por aplicação de um campo elétrico, tem-se que quanto menor a concentração de íons na fase aquosa, menor a taxa de separação de fases.

3.3 Investigação das Melhores Condições de Operação

Há diversas variáveis que interferem na operação das membranas líquidas surfatantes, entre elas a concentração do extratante, a temperatura e a agitação da permeação, a concentração de ácido na fase interna. Algumas dessas variáveis foram investigadas, além de outras que serão descritas a seguir. É importante ressaltar que uma variável geralmente interfere em outra, o que gera a necessidade de um estudo das interações das variáveis de processo. Por esse motivo e com base nos diversos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, envolvendo a técnica MLS (SALUM, 1998; KONZEN, 2000; CASTRO, 2010; BAYER, 2005; NASCIMENTO, 2006), optou-se por não se trabalhar um planejamento fatorial de experimentos e análise de superfície de resposta, mas sim com o efeito conjunto das variáveis em uma ampla faixa de cada um dos parâmetros.

3.3.1 Investigação da concentração de extratante a ser adicionada à fase membrana e do pH do licor

A quantidade de extratante do sistema MLS não precisa ser tão alta quanto para a extração líquido-líquido, pois o extratante é constantemente regenerado quando entra em contato com a fase interna. Se a quantidade de extratante for muito pequena, o tempo necessário para a realização da extração pode ser extremamente alto e, caso seja alta demais, pode aumentar suficientemente a viscosidade da fase membrana impedindo o fluxo de massa.

A interação extratante-soluto, em sistemas que utilizam extratantes de troca catiônica, como é o caso do trabalho em questão que utiliza CYANEX[®] 272, depende do pH do meio. Cada

extratante tem uma faixa ótima para complexação com um dado soluto ou um pH a partir do qual existe uma maior tendência à complexação. Para o caso do sistema níquel/cobalto utilizando CYANEX[®] 272 pode ser observada, utilizando a FIGURA 3.4, a variação da extração dos dois componentes segundo o pH do meio, para uma dada concentração de extratante em uma operação de extração líquido-líquido. Como os extratantes utilizados no processo de membranas líquidas surfatantes são os mesmos empregados na extração líquido-líquido, esses dados servem de referência para um estudo envolvendo a técnica MLS. Sendo assim, a escolha da faixa de pH a ser investigada passou por um levantamento das melhores condições desse parâmetro para se separar cobalto e níquel pela técnica de extração líquido-líquido. De um modo geral, o melhor pH para o processo MLS é bem próximo do da extração por solvente. Por esse motivo, em todo estudo envolvendo a escolha do pH para a extração de espécies metálicas pela técnica MLS, o ponto de partida são as condições estabelecidas para a separação de tais espécies via extração líquido-líquido.

Na FIGURA 3.4, pode-se observar o $pH_{1/2}$, pH em que se tem 50% de extração. Tem-se que, para o Co, este é aproximadamente 3,8 e, para o Ni, aproximadamente 6,8, para uma concentração de CYANEX[®] 272 igual a 0,6mol/L em Exxsol D-80. Segundo Ritcey & Ashbrook (1984), a análise da curva de percentual de extração em função do pH de equilíbrio (curvas em S) é uma das formas de se avaliar a separabilidade de dois metais com o mesmo estado de oxidação. Comparando-se os valores de $pH_{1/2}$, verificaram que é possível se realizar a separação desejada se a diferença entre esses valores for maior ou igual a 2.

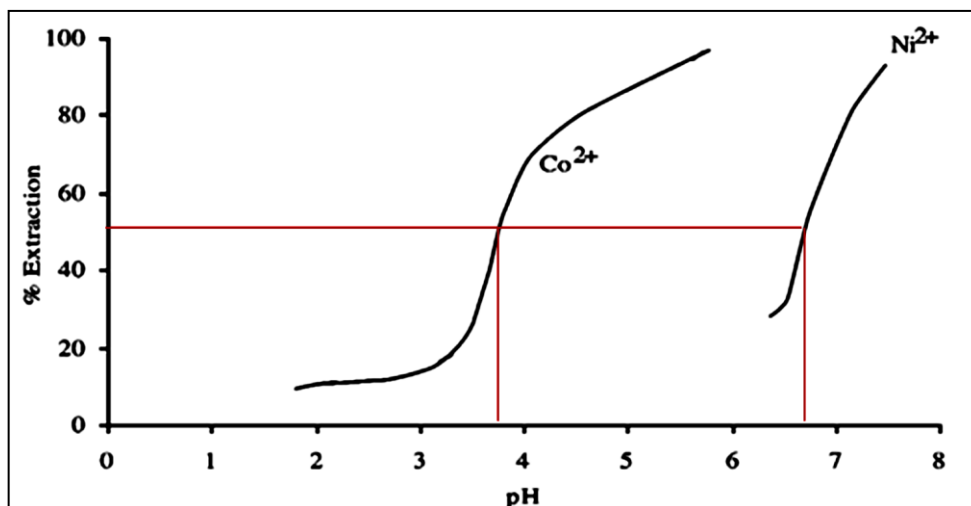
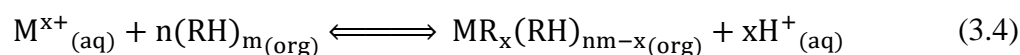


FIGURA 3.4 – Percentual de extração para o níquel e o cobalto, em meio sulfúrico, em relação ao pH do licor, utilizando CYANEX[®] 272 0,6mol/L em Exxsol D-80

FONTE: CYTEC, 2012 (adaptado).

A extração de íons metálicos por extratantes de troca catiônica, como é o caso do CYANEX[®] 272, pode ser representada de uma forma genérica pela EQUAÇÃO (3.4). A partir dessa equação, pode-se obter o coeficiente de distribuição D , definido como a razão entre a concentração da espécie de interesse em fase orgânica e a sua concentração em fase aquosa, no equilíbrio, um importante parâmetro de avaliação do extratante na extração líquido-líquido. D pode ser calculado segundo a EQUAÇÃO (3.5). Nessas equações, M é o íon metálico e x , sua carga, R é o extratante, RH , sua forma protonada e m , refere-se ao grau de polimerização do extratante, e n é a constante estequiométrica da reação.



$$D = \frac{[MR_x(RH)_{nm-x}]_{org}}{[M^{x+}]_{aq}} \quad (3.5)$$

A constante de equilíbrio da extração, K_{ext} , para a reação mostrada na EQUAÇÃO (3.4) é mostrada na EQUAÇÃO (3.6)

$$K_{ext} = \frac{[MR_x(RH)_{nm-x}]_{org} [H^+]_{aq}^x}{[M^{x+}]_{aq} [(RH)_m]_{org}^n} \quad (3.6)$$

Substituindo-se o valor de D, calculado pela EQUAÇÃO (3.5) na EQUAÇÃO (3.6), obtém-se a EQUAÇÃO (3.7).

$$K_{\text{ext}} = D \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^x}{[(\text{RH})_{\text{m}}]_{\text{org}}^n} \quad (3.7)$$

Calculando o logaritmo e fazendo alguns ajustes matemáticos, chega-se à EQUAÇÃO (3.8), em que C_{ext} é a concentração do extratante adicionado ao processo.

$$\log D = \log K_{\text{ext}} + n \log C_{\text{ext}} + n\text{pH} \quad (3.8)$$

Sabendo-se que, para uma reação química, a constante de equilíbrio não se altera mediante mudanças na concentração inicial dos reagentes, e, desejando-se manter o valor do coeficiente de distribuição constante, um aumento na concentração do extratante leva a uma diminuição do pH de equilíbrio, conforme pode ser visto pela EQUAÇÃO (3.8). Isto significa que em gráficos de $\log D$ versus pH de equilíbrio, o aumento da concentração de extratante desloca a curva, para um dado metal, para a esquerda, em direção a valores de pH mais baixos, como pode ser observado na FIGURA 3.5. Nessa figura, pode-se verificar, ainda, que o aumento na concentração do extratante, mantendo-se os demais parâmetros constantes, leva a um aumento no coeficiente de distribuição.

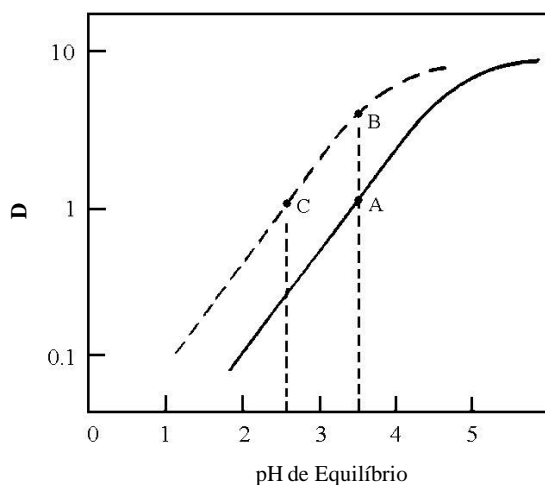


FIGURA 3.5 – Efeito do aumento da concentração de extratante na curva $\log E$ versus pH de equilíbrio para extratantes catiônicos.

FONTE: RITCEY & ASHBROOK, 1984

Verificando-se, portanto, a importância do pH na extração dos metais cobalto e níquel e na sua separação e, adicionalmente, a interação desse parâmetro com a concentração de extratante, foi feito um estudo conjugado da concentração de CYANEX® 272 com o pH da fase externa. As condições estabelecidas podem ser vistas na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 – Condições estabelecidas para o estudo conjugado da concentração de extratante e pH do licor.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	0,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	1,0
Concentração de CYANEX® 272 na FM (% v/v)	1,0; 2,0 e 5,0
Volume FE (mL)	200
Volume EP (mL)	40
pH da FE	3,0; 4,0; 5,0 e 6,0

No presente trabalho, foi escolhida uma faixa de concentrações de extratante na fase membrana de 1% a 5% v/v, visto que Salum (1998) demonstrou que concentrações menores que 1% levam a extrações mais baixas, possivelmente devido a uma diminuição da cinética do sistema. Adicionalmente, concentrações maiores que 5%, como demonstrado por experimentos anteriores, levam a extrações mais baixas devido a um aumento da viscosidade da fase membrana, o que prejudicou a transferência de massa para o sistema proposto.

A faixa de valores de pH escolhida estava entre 3,0 e 6,0. Em pH menores que 3,0, sabe-se que o extratante utilizado, CYANEX® 272, promove uma baixa extração tanto de cobalto quanto de níquel e, como demonstrado nos resultados deste trabalho, no pH 3,0 inclusive. Já para valores de pH muito elevados (acima de 6,0) o extratante torna-se menos seletivo. Além disso, para o sistema proposto, em valores de pH elevados, há precipitação de sais contidos na fase externa.

3.3.2 Investigação do tempo de permeação e do pH do licor

Como não foi possível definir o pH do licor nos ensaios anteriormente realizados, optou-se por investigar uma faixa mais estreita desse parâmetro, na qual foram obtidos os melhores

resultados de extração de cobalto e separação Co/Ni, agora com a concentração de extratante definida, para que o pH fosse avaliado juntamente com o tempo de permeação. Quanto ao tempo, deseja-se que ele seja o mais curto possível, para que gastos de energia associados à agitação e aquecimento do sistema sejam menores, porém mantendo a extração em níveis razoáveis. As condições estudadas estão mostradas na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 – Condições estabelecidas para o estudo conjugado do tempo de permeação e do pH do licor.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	1, 3, 6, 10, 15, 2, 30 e 60
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,0
Concentração de ECA 4360 na FM (%v/v)	3,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (%v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200
Volume EP (mL)	40
pH da FE	4,0; 4,5; 5,0 e 6,0

Foram realizados ensaios com tempos de 1 a 60 min, com a finalidade de se obter a curva cinética para o sistema.

3.3.3 Concentração de surfatante na fase membrana e de ácido na fase interna

O surfatante é a substância que dá a estabilidade à emulsão primária. Se a quantidade dessa substância for muito pequena, pode-se ocorrer uma ruptura da fase membrana, o que ocasiona uma mistura não desejável da fase interna com a fase externa. Caso a quantidade de surfatante seja muito elevada, a viscosidade da fase membrana pode ficar alta, prejudicando a transferência de massa, além de estabilizar a emulsão primária o suficiente para dificultar sua coalescência posterior. A faixa de concentração de surfatante a ser investigada neste trabalho, 1,0 a 6,0% v/v, se deve ao fato de que valores menores que 1,0% v/v não garantem a estabilidade necessária para o sistema e valores acima de 6,0% v/v dificultam a desemulsificação, além do aumento da viscosidade da fase membrana dificultando a transferência de massa, como foi verificado em experimentos realizados anteriormente.

A concentração de ácido na fase interna deve ser suficiente para remover, da fase membrana, todo o soluto que foi extraído. Uma concentração muito alta pode favorecer um inchamento da fase interna, ou seja, a passagem de água da fase externa para a fase interna. Foi estudada a concentração de ácido na fase interna de 1,0 a 2,0 mol/L. Para o sistema proposto, uma concentração de 0,5 mol/L de ácido sulfúrico, supondo a ionização dos dois átomos de hidrogênio, forneceria uma quantidade de prótons 10% maior que a necessária para a extração de todo o cobalto. No entanto, deve-se considerar a pequena extração de níquel, que, mesmo sendo pequena, consome prótons e que a ionização do H₂SO₄ não é completa. Uma maior concentração de ácido sulfúrico na fase interna pode aumentar suficientemente a força iônica dessa fase, em relação à fase externa, melhorando a extração de cobalto, porém concentrações mais elevadas acarretam o inchamento da FI, podendo levar à sua quebra e consequente perda de fase interna para a fase externa.

As condições estudadas para avaliação da concentração de surfatante e de ácido podem ser visualizadas na TABELA 3.4.

TABELA 3.4 – Condições estabelecidas para o estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da quantidade de ácido sulfúrico na fase interna.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,0; 1,5 e 2,0
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (% v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200
Volume EP (mL)	40
pH da FE	4,5

3.3.4 Estudo da temperatura do sistema durante a permeação

O aumento na temperatura do sistema provoca um aumento na transferência de massa, ou seja, melhora a extração e a reextração do soluto, porém aumenta também a perda de material por evaporação e o gasto energético do processo. Os principais motivos para aumento na

transferência de massa são a diminuição na viscosidade que não só facilita o transporte de material como causa uma diminuição das gotículas de emulsão primária, ou seja, há um aumento na área disponível para transferência.

As condições estudadas para avaliação da temperatura do sistema durante a permeação podem ser visualizadas na TABELA 3.5.

TABELA 3.5 – Condições estabelecidas para o estudo da temperatura do sistema durante a permeação.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	30, 40 e 50
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	2,0
Concentração de CYANEX® 272 na FM (% v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200
Volume EP (mL)	40
pH da FE	4,5

Foi feita a investigação de 30 a 50°C. Abaixo de 30°C, temperatura ligeiramente superior à ambiente e que, experimentalmente, permite o controle desta condição, visto as variações naturais ocorridas na temperatura ambiente, a cinética de extração é mais baixa (SALUM, 1998). Acima de 50°C, acredita-se que a evaporação do sistema seja suficientemente elevada.

3.4 Tratamento em Processos Multiestágio

A partir das melhores condições encontradas anteriormente para extração do cobalto e a separação níquel/cobalto, em um único estágio, foram realizados ensaios multiestágio visando melhorar os resultados obtidos de extração e recuperação de cobalto. Foram realizados ensaios de limpeza do licor visando ao esgotamento do cobalto nele presente, reutilização da fase membrana e ensaios simulando misturadores-decantadores visando ao uso industrial.

3.4.1 Esgotamento de cobalto no licor

A limpeza do licor consistiu em colocar o licor, ou seja, a fase externa, em contato com uma emulsão primária nova, em vários estágios, em corrente cruzada. Emulsão primária nova é uma emulsão formada por uma fase membrana e uma fase interna que ainda não foram utilizadas em nenhum processo.

A fase externa foi preparada segundo descrito no item 3.1.3.1; as fases membrana e interna foram preparadas conforme apresentado nos itens 3.1.3.3 e 3.1.3.4, respectivamente, para concentrações de 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 2,0% v/v de ECA 4360 e 1,5mol/L de H₂SO₄; e a preparação da emulsão primária seguiu o procedimento descrito no item 3.2.1.

Assim, o licor foi colocado em contato com a emulsão primária para que a extração ocorresse, (vide item 3.2.2), e o controle do pH no ensaio foi feito por gotejamento de solução 9,0mol/L de NaOH, utilizando-se uma micropipeta. Finalizado o tempo de permeação (40 minutos), as fases foram separadas (itens 3.2.3 e 3.2.4). Pequenas quantidades da FE e da FI foram enviadas para análise. A fase membrana foi descartada. O restante do licor foi colocado em contato com outra emulsão primária nova, e esse processo foi repetido por seis vezes, na tentativa de se remover todo o cobalto presente no licor.

Entre um estágio e outro não puderam ser mantidas as quantidades das fases, porque uma pequena porção das fases aquosas era necessária para envio para análise, entretanto, a relação de fases foi mantida. Na FIGURA 3.6, é mostrado o esquema do processo e, na TABELA 3.6, são explicitados os parâmetros dos experimentos. Entre um estágio e outro, a fase externa tinha o pH reajustado novamente para o valor de 4,5.

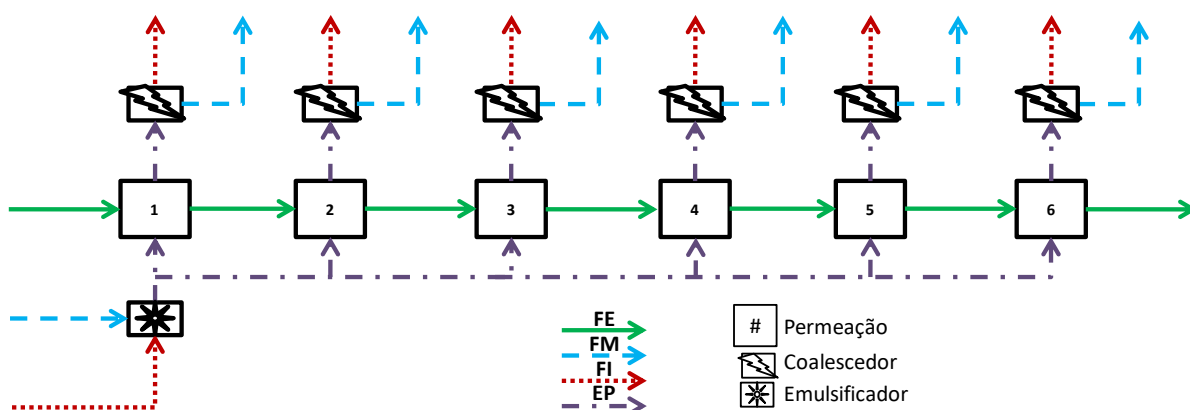


FIGURA 3.6 – Esquema dos fluxos das diferentes fases do processo multiestágio para esgotamento de cobalto no licor, utilizando uma emulsão primária limpa a cada nova permeação (corrente cruzada)

TABELA 3.6 – Variáveis dos experimentos realizados para limpeza do licor, mantendo-se a mesma velocidade de permeação em todas as etapas.

Parâmetros investigados		Níveis
Relação de fases FM/FI		1/1
Relação de fases FE/EP		5/1
Temperatura (°C)		40
Tempo de permeação (min)		40
Velocidade de permeação (rpm)		205
Velocidade de emulsificação (rpm)		13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)		1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (%v/v)		2,0
Concentração de CYANEX® 272 na FM (%v/v)		1,2
Etapa 1	Volume FE (mL)	200
	Volume EP (mL)	40
Etapa 2	Volume FE (mL)	190
	Volume EP (mL)	38
Etapa 3	Volume FE (mL)	180
	Volume EP (mL)	36
Etapa 4	Volume FE (mL)	170
	Volume EP (mL)	34
Etapa 5	Volume FE (mL)	160
	Volume EP (mL)	32
Etapa 6	Volume FE (mL)	150
	Volume EP (mL)	30

A segunda rota utilizada para limpeza do licor foi a mesma rota anterior, apenas diminuindo-se a velocidade de rotação na permeação em cada ensaio subsequente, em virtude do menor volume total utilizado. As outras variáveis foram mantidas em relação ao ensaio anterior. Todas as variáveis investigadas podem ser visualizadas na TABELA 3.7.

TABELA 3.7 – Variáveis dos experimentos realizados para limpeza do licor, variando-se a velocidade de permeação para cada etapa.

Parâmetros investigados		Níveis
Relação de fases FM/FI		1/1
Relação de fases FE/EP		5/1
Temperatura (°C)		40
Velocidade de emulsificação (rpm)		13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)		1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)		2,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (% v/v)		1,2
Etapa 1	Volume FE (mL)	200
	Volume EP (mL)	40
	Velocidade de permeação (rpm)	205
Etapa 2	Volume FE (mL)	190
	Volume EP (mL)	38
	Velocidade de permeação (rpm)	195
Etapa 3	Volume FE (mL)	180
	Volume EP (mL)	36
	Velocidade de permeação (rpm)	185
Etapa 4	Volume FE (mL)	170
	Volume EP (mL)	34
	Velocidade de permeação (rpm)	180
Etapa 5	Volume FE (mL)	160
	Volume EP (mL)	32
	Velocidade de permeação (rpm)	170
Etapa 6	Volume FE (mL)	150
	Volume EP (mL)	30
	Velocidade de permeação (rpm)	165

3.4.2 Ensaios de reutilização da fase membrana

Os ensaios que reutilizam a fase membrana têm como objetivo avaliar a capacidade de extração dessa fase, quando reutilizada, visando à economia de reagentes no processo e, consequentemente, diminuindo o descarte. A princípio, sabe-se que quando se reutiliza a fase membrana, a extração pode ser ligeiramente menor, pois pode haver degradação de alguns componentes e a formação de complexos estáveis entre solutos e o extratante.

No presente trabalho, foram realizados ensaios com fase membrana reutilizada com e sem *make up*.

3.4.2.1 Ensaios com reutilização da fase membrana sem *make up*

Para esses ensaios, foi preparada uma fase externa segundo o item 3.1.3.1. As fases membrana e interna foram preparadas como descrito nos itens 3.1.3.3 e 3.1.3.4, respectivamente, para concentrações de 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 2,0% v/v de ECA 4360 e 1,5mol/L de H₂SO₄.

Foi obtida uma emulsão primária conforme o item 3.2.1, a partir de fases membrana e interna recém-preparadas. Foram realizados os outros processos (permeação, decatação e desemulsificação) descritos nos itens 3.2.2 a 3.2.4. O pH foi controlado por gotejamento de solução de NaOH 9,0mol/L, com uma micropipeta.

Após a separação das fases, a fase membrana foi armazenada e acumulada, para preparação de uma emulsão primária, juntamente com uma fase interna recém-preparada, para realização dos ensaios subseqüentes. A emulsão primária assim obtida é sempre contatada com um licor novo. Dessa forma, o sistema funciona com a fase externa (licor) sendo alimentada em corrente cruzada com a emulsão primária.

A fase membrana foi reutilizada por duas vezes seguidas. Como há perdas em cada ensaio realizado, foram realizados ensaios até se obter uma quantidade suficiente de fase membrana para poder preparar a emulsão primária do estágio seguinte. As variáveis dos ensaios com reutilização da fase membrana sem *make up* são apresentadas na TABELA 3.8.

TABELA 3.8 – Variáveis dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana sem *make up*.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	2,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (% v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200
Etapa 1 (fase membrana nova)	12 ensaios
Etapa 2 (fase membrana reutilizada)	6 ensaios
Etapa 3 (fase membrana reutilizada)	2 ensaios

O fluxograma utilizado para o estudo da reciclagem de membranas sem *make up* pode ser visualizado na FIGURA 3.7.

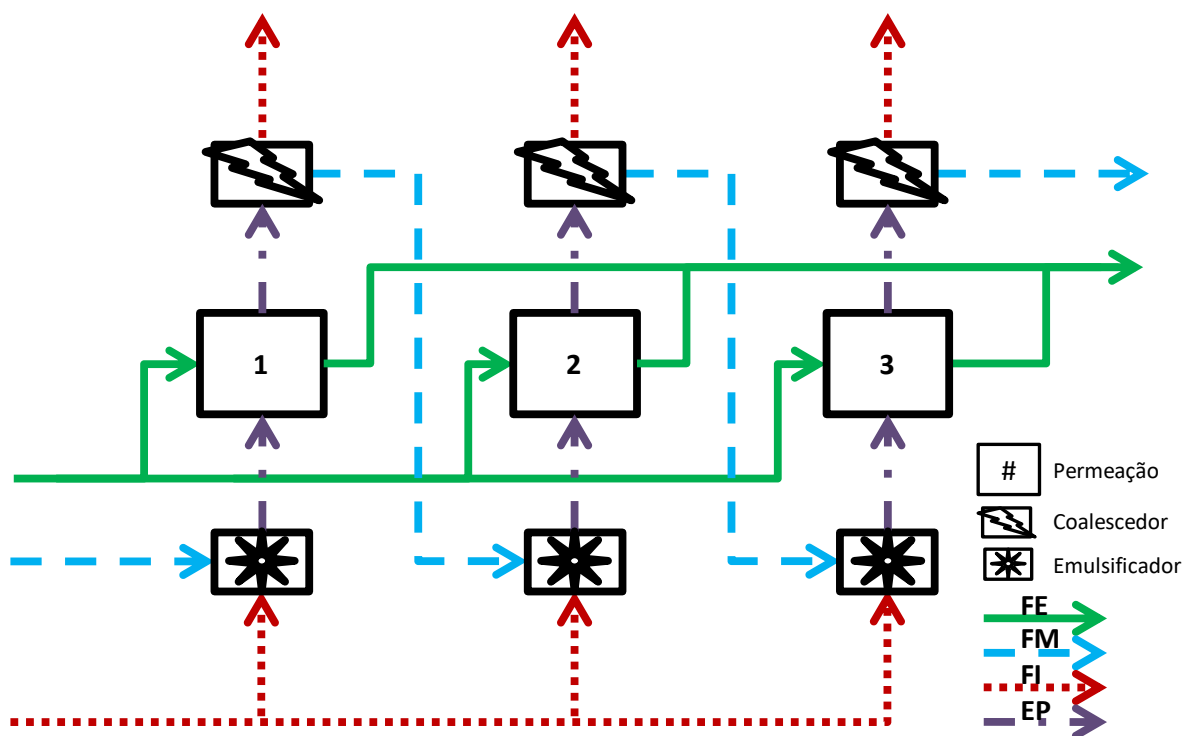


FIGURA 3.7 – Fluxograma dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana sem *make up*

3.4.2.2 Ensaio de reutilização da fase membrana com *make up*

Para esses ensaios, foi preparada uma fase externa segundo o item 3.1.3.1. As fases membrana e interna foram preparadas como descrito nos itens 3.1.3.3 e 3.1.3.4, respectivamente, para concentrações de 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 2,0% v/v de ECA 4360 e 1,5mol/L de H₂SO₄.

Foi preparada uma emulsão primária conforme o item 3.2.1, utilizando as fases membrana e interna recém-preparadas. Foram realizados os outros processos descritos nos itens 3.2.2 e 3.2.3. O controle do pH foi feito por gotejamento de solução de NaOH 9,0mol/L, utilizando-se uma micropipeta.

Após a separação das fases, a fase membrana foi armazenada e acumulada, para realização dos ensaios subsequentes. Em cada etapa, foram realizados 5 ensaios. Para a obtenção da emulsão primária do estágio seguinte, foi utilizada a fase membrana guardada, já utilizada, e seu volume foi completado com fase membrana virgem ou nova, ou seja, que ainda não foi utilizada, juntamente com uma FI recém-preparada.

A reposição do volume perdido é uma prática utilizada industrialmente para extração líquido-líquido e comumente chamada de *make up*. A tentativa aqui foi de avaliar as diferenças de se utilizar uma pequena porção de fase membrana nova para os ensaios e somente utilizar a fase membrana que já esteve no processo. O uso desse procedimento tinha o intuito também de se aproximar do que seria praticado industrialmente (uso de *make up* com fase membrana nova). Em termos de ensaios de bancada, essa prática implicou também economia de reagentes, pois quando o *make up* não é utilizado são necessários muitos ensaios MLS em bancada para que se obter uma quantidade de material que possibilite a etapa seguinte. Para enfatizar qual a diferença de consumo de reagentes e tempo gasto na realização de experimentos, tem-se que, caso fosse feito o estudo da extração com fase membrana reutilizada em 4 etapas, sem *make up*, seriam necessários 18 ensaios a mais em relação aos já realizados (20 ensaios), enquanto, com *make up*, seriam necessários somente mais 5 ensaios em relação aos 15 realizados anteriormente.

As emulsões primárias são sempre contatadas com licor novo. Tem-se, portanto, que este é alimentado em corrente cruzada com a emulsão primária.

As variáveis empregadas encontram-se na TABELA 3.9.

TABELA 3.9 – Variáveis dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana com *make up*.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (%v/v)	2,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (%v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200
Etapa 1	5 ensaios
Etapa 2	5 ensaios
Etapa 3	3 ensaios

Na FIGURA 3.8, é apresentado o fluxograma dos ensaios com reutilização da fase membrana em que foi utilizado o *make up*.

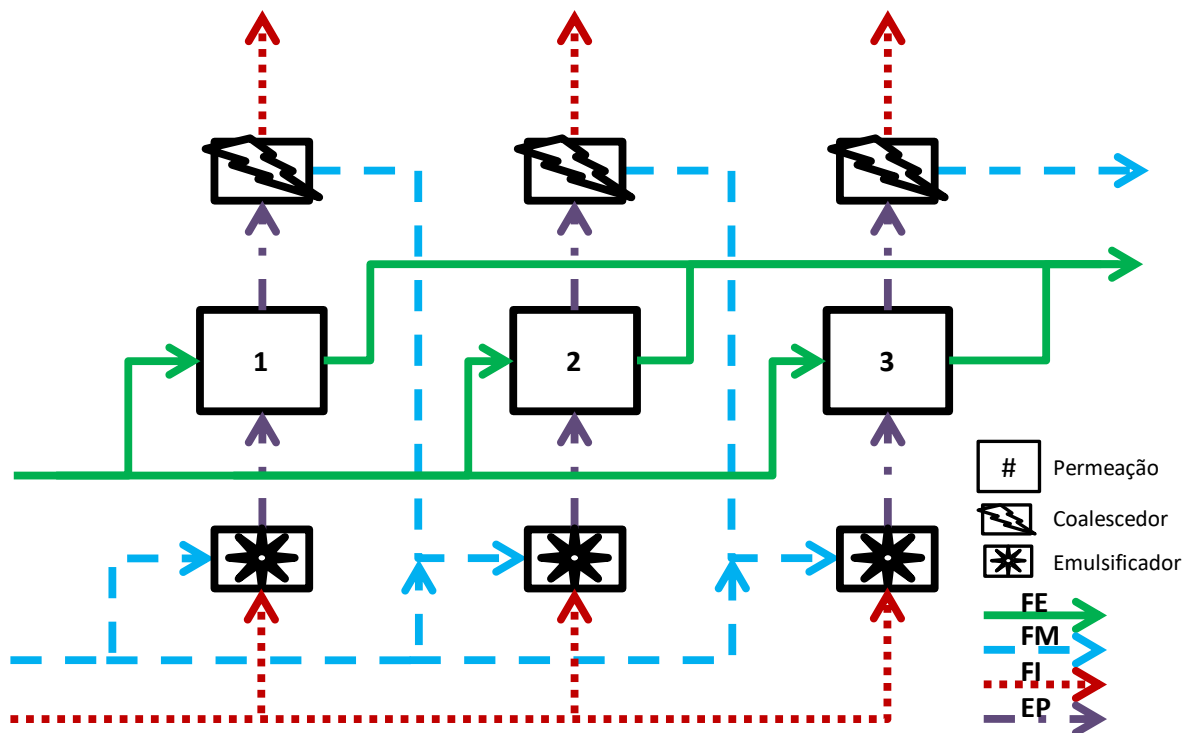


FIGURA 3.8 – Fluxograma dos experimentos realizados com reutilização da fase membrana com *make up*

3.4.3 Esgotamento em cobalto do licor utilizado, em sistema multiestágio, com reutilização da fase membrana

Outro método de tratamento multiestágio que foi utilizado foi uma junção dos ensaios de limpeza do licor (esgotamento em cobalto) com os de reutilização da fase membrana. Nesse sistema, as fases externa e membrana são alimentadas em co-corrente, sendo que, depois do primeiro estágio, a fase membrana é a obtida após a desemulsificação, sendo reutilizada no estágio subsequente para a obtenção da emulsão primária, e a fase externa é o licor esgotado oriundo do estágio anterior. Ressalte-se, porém, que na preparação da emulsão primária, utiliza-se sempre uma fase interna virgem. Na FIGURA 3.9, é ilustrado o sistema em questão.

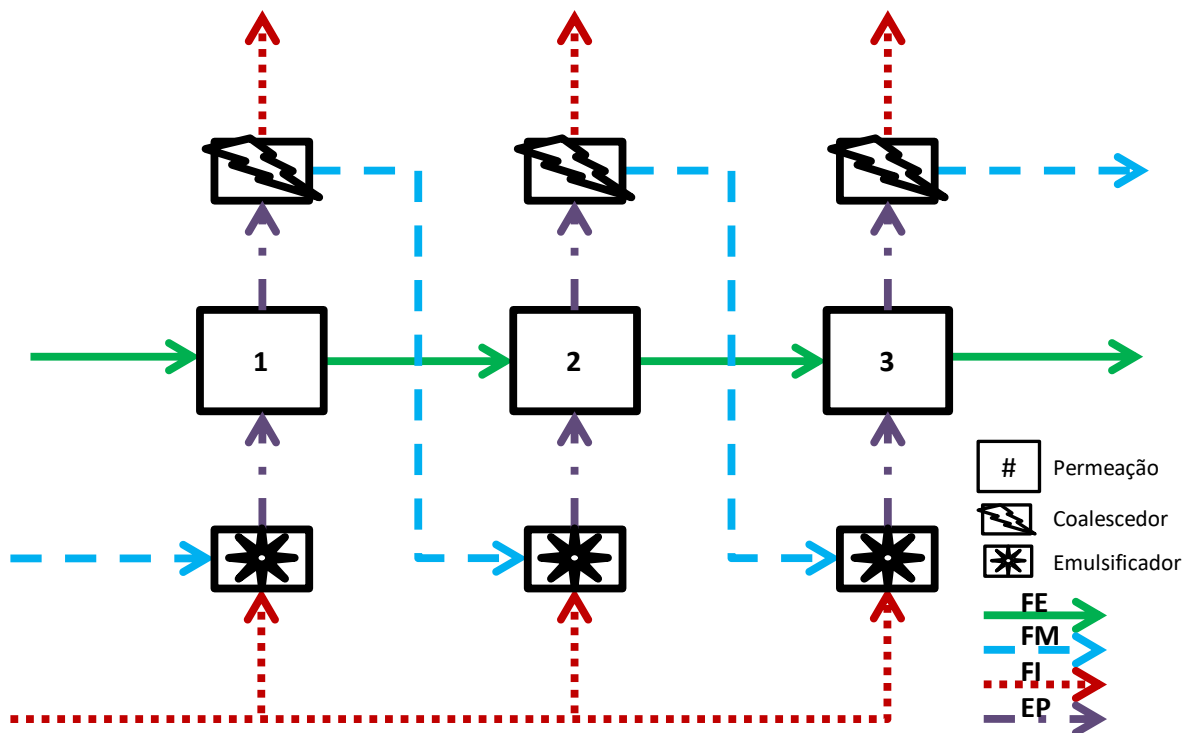


FIGURA 3.9 – Desenho esquemático dos fluxos do sistema operando com esgotamento do licor associado à reutilização de fase membrana

Para esses ensaios, foi preparada uma fase externa segundo o item 3.1.3.1. As fases membrana e interna foram preparadas como descrito nos itens 3.1.3.3 e 3.1.3.4, respectivamente, para concentrações de 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 2,0% v/v de ECA 4360 e 1,5mol/L de H₂SO₄. Os ensaios foram realizados em três etapas e os parâmetros investigados podem ser encontrados na TABELA 3.10.

TABELA 3.10 – Condições experimentais para o sistema multiestágio co-corrente com corrente cruzada.

Parâmetros investigados		Níveis
Relação de fases FM/FI		1/1
Relação de fases FE/EP		5/1
Temperatura (°C)		40
Tempo de permeação (min)		40
Velocidade de permeação (rpm)		205
Velocidade de emulsificação (rpm)		13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)		1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (%v/v)		2,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (%v/v)		1,2
Etapa 1	Volume FE (mL)	210
	Volume EP (mL)	42
Etapa 2	Volume FE (mL)	200
	Volume EP (mL)	40
Etapa 3	Volume FE (mL)	190
	Volume EP (mL)	38

Para a primeira etapa, foram realizados cinco ensaios como descrito anteriormente, com os processos de emulsificação, permeação, decantação e desemulsificação. Após cada ensaio, uma pequena amostra do licor era retirada para análise, para determinação de cobalto, níquel e lítio, e o restante era guardado, sendo que todas as fases externas eram colocadas no mesmo recipiente, misturadas e tinham o pH reajustado para 4,5 com H₂SO₄ ou NaOH antes do prosseguimento dos ensaios da próxima etapa. As fases membranas obtidas também eram acumuladas e misturadas. As fases internas seguiam para análise, também para determinação de cobalto, níquel e lítio.

Para a segunda etapa, foi utilizado o refinado obtido na primeira etapa como fase externa. A emulsão primária foi preparada com a fase membrana obtida também da etapa anterior, juntamente com uma solução ácida de reextração (fase interna) que ainda não foi utilizada em nenhuma etapa. O restante do procedimento se deu conforme explicado para a etapa anterior.

A terceira etapa foi executada igualmente à segunda, porém com uma fase externa e uma fase membrana oriundas da segunda etapa.

Foram realizados 5 ensaios para cada etapa devido ao fato de que, como são necessários 100mL de fase membrana, no mínimo, para preparar a emulsão primária, esse volume só é conseguido com essa quantidade de ensaios. Esse sistema foi testado somente em 3 etapas devido a alterações que devem ser feitas nos volumes para prosseguimento dos ensaios. A fluidodinâmica altera-se se os volumes forem muito alterados, o que pode levar a menores

percentuais de extração ou maiores percentuais de quebra, conforme se ajusta a velocidade, prejudicando comparações entre os ensaios, comprovado por ensaios anteriores.

3.5 Avaliação do uso de Infineum C9268 como surfatante em substituição ao ECA 4360

Foram realizados ensaios para avaliação da possibilidade de se utilizar o Infineum C9268 como surfatante, visto que o ECA 4360, surfatante utilizado nos ensaios anteriores não é mais produzido Exxon Chemicals. Segundo os fabricantes, o Infineum C9268 é o reagente comercial com composição mais próxima ao ECA 4360, porém ele apresenta uma coloração ligeiramente mais clara e é mais viscoso que o ECA 4360.

Os ensaios foram realizados nas condições que apresentaram os melhores resultados o ECA 4360. Portanto, cabe destacar que, se uma investigação mais aprofundada para o Infineum C9268 fosse realizada, talvez pudessem ser encontrados resultados ainda melhores. As condições dos ensaios estão apresentadas na TABELA 3.11.

TABELA 3.11 – Condições experimentais para os ensaios visando avaliar a possibilidade de uso do Infineum C9268 como surfatante, para o sistema MLS envolvendo a separação Ni/Co, em substituição ao ECA 4360.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Velocidade permeação (rpm)	205
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
Concentração de Infineum C9268 na FM (% v/v)	2,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (% v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200

3.6 Métodos Analíticos

Neste trabalho, foi feito um acompanhamento das concentrações de cobalto, níquel e lítio nas fases externa e interna. As concentrações de níquel e cobalto eram ora determinados pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica, descrita na seção 3.6.1, e ora pela técnica de espectroscopia de emissão atômica baseada em fontes de plasma, descrita na seção 3.6.2. A

concentração de lítio foi determinada somente pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações assim determinadas foram utilizadas nos cálculos das variáveis-resposta do processo.

3.6.1 Espectrofotometria de absorção atômica

Quando um feixe de radiação policromático ultravioleta ou visível passa através de um meio contendo átomos no estado gasoso, algumas frequências são atenuadas. Estudando-se quais foram essas frequências, pode-se descobrir quais os elementos presentes no meio, pois cada elemento atômico absorve a radiação em certas frequências específicas.

Quando a radiação incidida em um meio é monocromática e estando presente um elemento capaz de absorver essa radiação, ela é absorvida proporcionalmente à concentração do elemento na amostra. De acordo com a lei de Beer-Lambert, cada elemento possui uma faixa de concentrações em que a quantidade de radiação absorvida é diretamente proporcional à concentração do elemento.

Restringindo-se as frequências emitidas àquelas que serão absorvidas pelo elemento desejado, pode-se dosá-lo. Como a radiação absorvida por um átomo é idêntica àquela que esse átomo emite, para restringir as frequências de radiação utiliza-se uma lâmpada construída a partir do elemento que se queira quantificar.

A absorção atômica (AA) em chama fornece um meio sensível de determinar 60 a 70 elementos. Esse método é adequado para as medidas de rotina feitas por operadores com um treinamento relativamente menor em comparação com técnicas mais sofisticadas. A maior limitação da AA está na sua natureza monoelementar, ou seja, apenas um analito é avaliado a cada vez (SKOOG *et al.*, 2010).

O aparelho utilizado para absorção atômica consiste de uma seção de sucção da amostra, um nebulizador que transforma a amostra em gotículas e realiza a mistura com um gás combustível e um oxidante, e um queimador que vaporiza a amostra e atomiza os elementos presentes. Na chama obtida é incidida uma radiação proveniente de uma lâmpada construída com o elemento que se deseja dosar. Na câmara de detecção, tem-se um prisma para seleção da frequência mais sensível e um detector que transmite os dados para um sistema de leitura, em geral um computador.

Pode-se dizer que o aparelho de absorção atômica é um dispositivo puramente matemático. Seu funcionamento baseia-se na comparação com uma curva de calibração. A curva de calibração consiste em passar pelo aparelho várias soluções contendo quantidades conhecidas do elemento desejado e com características as mais próximas possíveis da amostra que se deseja quantizar. Sabendo-se as concentrações do elemento e quanto da radiação foi absorvida em cada solução, constrói-se um gráfico de absorbância em função da concentração. Lendo-se as absorbâncias das soluções com concentrações desconhecidas, obtêm-se, pelo gráfico, suas concentrações. A curva de calibração é montada de modo que a concentração desconhecida de uma dada solução fique aproximadamente no meio da curva.

Segundo Sneddon (1997), a espectrofotometria de absorção atômica apresenta como vantagens o fato de ser uma técnica robusta, de ser um equipamento de fácil utilização, de a análise ser rápida (somente alguns segundos por amostra), porém, é necessário que se utilizem gases muito inflamáveis e, às vezes, tóxicos e são necessárias chamas muito quentes para análise de elementos refratários.

Apesar da facilidade de operação, a espectrofotometria de absorção atômica só pode ser utilizada para pequenas concentrações, ou seja, de alguns miligramas por litro de solução ou menos. Embora as concentrações utilizadas neste trabalho sejam bastante altas (50g/L de Ni^{2+} e 5g/L de Co^{2+}) e haja a necessidade de grandes diluições, essa técnica foi a escolhida, em um primeiro momento, pela rapidez da análise. A segunda razão é o fato de que, para realizar análises titulométricas, seria necessário realizar diluições, visando à obtenção de volumes maiores, visto que o volume das amostras disponíveis era da ordem de alguns mililitros.

A análise por absorção atômica foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química (LAQ/DEQ) da UFMG. Foram determinados os teores de Ni^{2+} , Co^{2+} e Li^+ .

3.6.2 Espectroscopia de emissão atômica baseada em fontes de plasma

Como já descrito na seção anterior, os átomos de um dado elemento absorvem e emitem radiação em certas frequências definidas. O sistema de funcionamento da espectroscopia de emissão atômica baseada em fontes de plasma também é parecido com a espectrofotometria de absorção atômica: a solução a ser analisada é aspirada, nebulizada e direcionada a uma fonte de calor que, para a Espectroscopia de Emissão Atômica (EEA) foi um plasma de argônio.

Plasma é uma mistura gasosa condutiva contendo uma concentração significativa de cátions de um elemento e elétrons. Para a espectroscopia atômica é comumente utilizado plasma de argônio. Os íons argônio, no plasma, são capazes de absorver potência suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um dado nível, de forma que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente e temperaturas tão altas como 10.000 K são obtidas.

São três os tipos de fontes de potência usualmente empregadas em espectroscopia com plasma de argônio: a fonte de arco elétrico corrente contínua capaz de sustentar uma corrente de vários ampères entre eletrodos imersos no plasma de argônio; a fonte de radiofrequência, ou plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*), que oferece as maiores vantagens em termos de sensibilidade e menor efeito de interferências; e a fonte de plasma corrente contínua (DCP, do inglês *direct current plasma*), que tem apresentado algum sucesso comercial em decorrência de sua simplicidade e baixo custo (SKOOG *et al.*, 2010).

As temperaturas atingidas pelo plasma são muito superiores àquelas da chama utilizadas na EAA, o que melhora a atomização. Quando se utiliza absorção atômica para análise, em algumas soluções, pode ocorrer a associação de espécies distintas de átomos quando a solução é nebulizada. Os átomos que estão presentes na estrutura associada não absorvem a radiação no mesmo comprimento de onda dos átomos isolados, assim, não são "lidos". A temperatura mais alta do plasma permite que essa associação se desfça, melhorando, assim, a atomização.

A análise por espectroscopia de emissão atômica foi realizada no Laboratório de Análises Químicas da Vale S.A. Foram realizadas determinações dos teores de Ni²⁺ e Co²⁺.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do Controle de pH da FE Durante a Permeação

4.1.1 Avaliação da necessidade de controle do pH

Conforme discutido anteriormente, quando se empregam extratantes de troca catiônica, tem-se que o pH é uma das variáveis mais importantes na separação de metais tanto na extração líquido-líquido quanto no processo de membranas líquidas surfatantes. O pH ainda interfere na complexação entre um determinado extratante e o material de interesse a ser extraído, em virtude das espécies presentes na dada condição por ele estabelecida.

Inicialmente, foi feito um ensaio para avaliação do comportamento do sistema mediante a variação do pH da fase externa devida à própria extração dos materiais presentes. Assim, para o licor sintético proposto para este trabalho, 50g/L de Ni, 5,0g/L de Co e 11,3g/L de sódio, foi realizado um ensaio, sem controle de pH, para se avaliar a necessidade desse controle. Na TABELA 4.1, são apresentadas as condições operacionais adotadas no ensaio em questão.

TABELA 4.1 – Variáveis fixadas para avaliação da extração de cobalto e separação cobalto/níquel sem controle de pH.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Velocidade permeação (rpm)	205
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	0,5
Concentração de ECA 4360 na FM (%v/v)	3,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (%v/v)	2,0
Volume FE (mL)	200
pH da FE	4,5

Para essas condições, foram encontrados percentuais de extração e de recuperação menores que 1%, tanto para o níquel quanto para o cobalto. Essas duas variáveis-resposta foram calculadas utilizando as EQUAÇÕES (3.1) e (3.2), aqui rerepresentadas. Alguns pesquisadores, ao invés de utilizarem o %R, utilizam o percentual de reextração (%REX) que é o percentual da quantidade do material que se encontra na FI final em relação à quantidade desse mesmo

material que foi extraído da fase externa inicial, que pode ser facilmente calculado pela razão dos percentuais de recuperação e de extração ou pela EQUAÇÃO (4.1).

$$\begin{aligned} \% \text{ Extração} = \% E &= \left(1 - \frac{(m_{FE}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \\ &= \left(1 - \frac{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Recuperação} = \% R = \left(\frac{(m_{FI}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{(V_{FI}[M]_{FI})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Reextração} = \% REX &= \left(\frac{(m_{FI}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}} - (m_{FE}^M)_{\text{final}}} \right) \cdot 100 \\ &= \left(\frac{(V_{FI}[M]_{FI})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}} - (V_{FE}[M]_{FE})_{\text{final}}} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Nessas equações, M representa o elemento que se deseja avaliar, os sub-índices FE e FI representam as fases analisadas (externa e interna, respectivamente), m representa a massa de um dado composto em uma dada fase e V o volume da fase representada.

Como os percentuais de extração e de recuperação do ensaio proposto foram muito baixos, decidiu-se adotar um método de controle de pH. Estes resultados corroboram com os encontrados por SALUM (1998) e RIBEIRO Jr *et al.* (2004), que relatam a necessidade de controle de pH para a extração de cobalto em um sistema níquel/cobalto com 95g/L de Ni(II), 1,5g/L de Co(II), embora o primeiro tenha utilizado CYANEX[®] 272 como extratante e o segundo, CYANEX[®] 302.

4.1.2 Controle do pH

O controle do pH foi realizado pelas técnicas: uso de tampão, gotejamento de solução de NaOH durante a permeação com uso de diferentes dispositivos para o gotejamento e o pré-equilíbrio do extratante. Todos os resultados para o controle de pH estão apresentados na TABELA 4.2. Os resultados marcados com “-” referem-se àqueles em que não foi possível enviar amostras para análise devido à grande quantidade de precipitados formada.

TABELA 4.2 – Resultados encontrados para o estudo do controle de pH.

Controle empregado	Extração (%)		Recuperação (%)	
	Co	Ni	Co	Ni
Nenhum	0	0	0	0
Tampão	6,0	0	5,0	0
Gotejamento NaOH 9,0mol/L Bureta 10 mL	-	-	-	-
Gotejamento NaOH 9,0mol/L Micropipeta 1 a 10 mL	-	-	-	-
Gotejamento NaOH 9,0mol/L Micropipeta 10 a 100 µL	39,6	0	2,0	0
Gotejamento NaOH 4,5mol/L Micropipeta 10 a 100 µL	-	-	-	-
Extratante pré-equilibrado na fase membrana	0	0	0	0
Extratante pré-equilibrado isoladamente	0	0	0	0

A análise dos resultados é feita a seguir.

4.1.2.1 Avaliação do uso de uma solução tampão

A variação de pH ao longo do ensaio com o uso da solução tampão é mostrada no item seguinte comparativamente ao ensaio com adição de solução de NaOH e ensaio sem controle de pH.

Os resultados de extração e recuperação, para o cobalto e para o níquel, para o experimento realizado com o par tampão ácido cítrico / citrato de sódio, preparada a partir de uma solução 0,5mol/L de ácido cítrico, estão apresentados na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 – Resultados obtidos para a extração e recuperação de cobalto e níquel em ensaio com controle de pH utilizando-se o par tampão ácido cítrico / citrato de sódio 0,5mol/L.

Soluto	% Extração	% Recuperação
Cobalto	6,0	5,0
Níquel	0	0

Os resultados obtidos não foram bons, principalmente se comparados com os resultados obtidos por SALUM (1998) e RIBEIRO Jr *et al.* (2004) para sistemas similares, em que as extrações de cobalto obtidas foram de 75,8% e 60%, respectivamente, mas mostram alguma extração de cobalto. Esse resultado ruim se deve provavelmente ao fato de que foram formados precipitados nas amostras enviadas para análise, precipitados não observados durante o experimento. Esse resultado também pode ser devido à baixa concentração de H₂SO₄ na fase interna, que

comprometeu a reextração de cobalto e, conseqüentemente, a sua extração da fase externa. Outras condições dos parâmetros operacionais certamente levariam a um aumento nesses percentuais.

4.1.2.2 Avaliação da adição de solução de NaOH para controle de pH

Nos ensaios em que o gotejamento de NaOH era feito por meio de uma bureta, foi observado que as gotas que caíam da bureta eram muito grandes, mesmo utilizando-se a menor bureta disponível (10mL). Dessa forma, a gota da solução de hidróxido de sódio, quando caía no reator contendo a emulsão múltipla e entrava em contato com a fase externa, promovia a formação de um precipitado, em virtude do elevado pH da solução de hidróxido de sódio. Acredita-se que o precipitado formado era um hidróxido de níquel, devido à sua coloração esverdeada, mas não se deve descartar a precipitação conjunta de hidróxido de cobalto. Como foi obtida uma grande quantidade de precipitado, não foi possível se fazer as determinações de níquel e cobalto nas fases externa e interna como se pretendia.

Quando a bureta foi substituída por uma micropipeta, com capacidade de 1 a 10mL, o tamanho das gotículas de hidróxido de sódio também diminuiu. Os resultados foram melhores (menores cristais e em menor quantidade), porém ainda não satisfatórios. Novamente não foi possível se fazer as determinações de níquel e cobalto nas fases externa e interna como se pretendia.

Já com o uso de uma micropipeta com capacidade de 10 a 100 μ L para a adição de NaOH, foram obtidas gotículas de um tamanho suficientemente reduzido, evitando a formação de precipitados de grandes dimensões. O que se formava era pouco e era facilmente solubilizado. A concentração da solução de NaOH utilizada nesse ensaio, determinada pela titulação com HCl 1,0mol/L, foi de 8,9 mol/L e ficou determinado que 9,0mol/L seria a concentração da solução de NaOH a ser utilizada nos ensaios posteriores em que essa técnica de ajuste de pH fosse adotada. Ressalta-se que, com essa solução, o pH da fase externa era controlado, mas não se mantinha totalmente constante. Na FIGURA 4.1, são mostradas as curvas de variação de pH com o tempo para ensaios de permeação realizados sem controle de pH, com controle feito por meio de uma solução tampão e com ajuste de pH realizado pela adição de solução de NaOH 8,9mol/L ao longo do ensaio. Pelos resultados obtidos, observa-se que, com controle de pH, a variação desse parâmetro é pequena, sendo menor com o uso da solução tampão. Já sem esse controle, há uma grande abaixamento do pH, o que prejudica, sobremaneira, a extração de cobalto da fase externa e, em conseqüência, a reextração desse metal para a fase interna. Essa

maior variação com a solução de NaOH em relação ao par tampão se explica por não ser possível uma adição rápida de NaOH ao longo do ensaio, para não se formar muito precipitado.

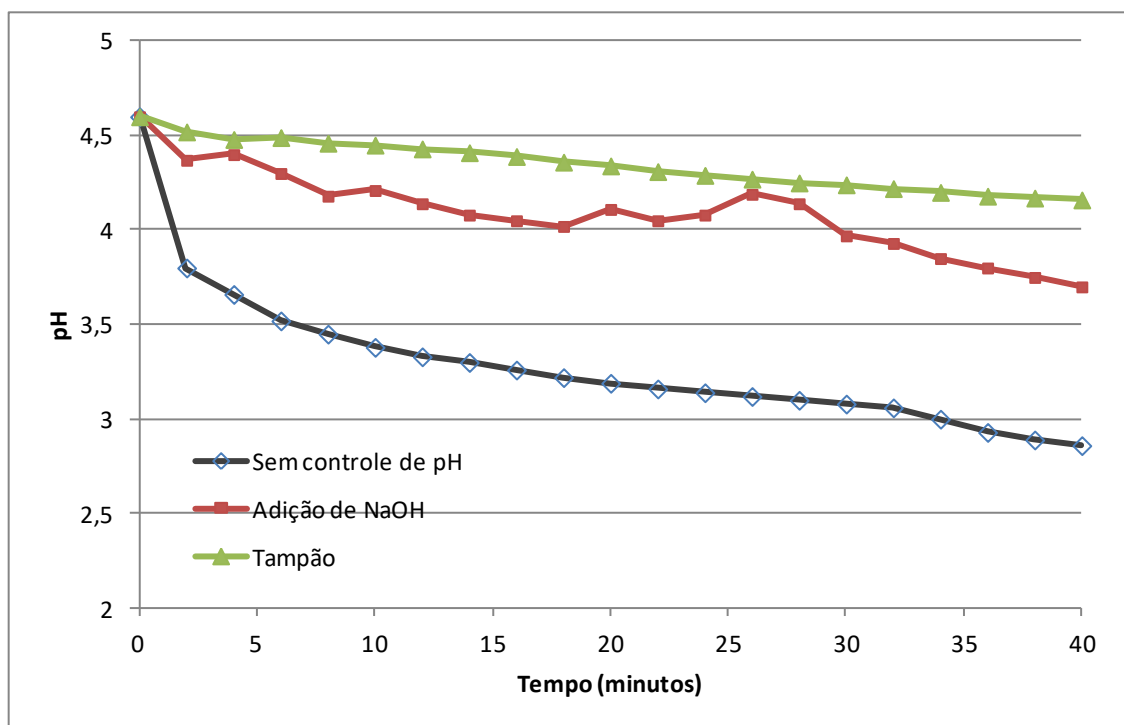


FIGURA 4.1 - Variação do pH com o tempo de permeação para ensaios sem controle de pH, com controle realizado pelo uso de uma solução tampão ácido cítrico/citrato de sódio 0,5mol/L e com ajuste de pH pela adição de solução de NaOH 8,9mol/L

Os percentuais de extração e recuperação para o níquel e para o cobalto encontrados para o ensaio com o controle de pH realizado com a adição de solução de NaOH 9,0mol/L são mostrados na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 – Percentuais de extração e recuperação para o níquel e o cobalto utilizando gotejamento de solução de NaOH 9mol/L no controle do pH.

Soluto	% Extração	% Recuperação
Cobalto	39,6	2,0
Níquel	0	0

Esse método se mostrou mais efetivo que o anterior (uso de solução tampão), porém não se deve ignorar o fato de que os resultados com tampão podem ter sido prejudicados devido à formação de precipitados no material enviado para análise. Os baixos valores de percentuais de extração e recuperação obtidos são também provavelmente devido ao fato de ainda não se ter

sido feita a determinação das melhores condições operacionais para a extração e separação desejadas, em especial o uso de uma baixa concentração de H_2SO_4 na fase interna.

No experimento realizado com a solução de NaOH 4,5mol/L, gotejada por meio de uma micropipeta com capacidade de 10 a 100 μ L, na tentativa de se evitar completamente a formação de precipitado e, com isso, possibilitar uma adição mais rápida de NaOH, evitando o abaixamento de pH no início da permeação, os resultados obtidos foram piores, porque o ajuste do pH foi mais difícil, sendo necessária uma adição maior de solução de NaOH. Isto provocou uma variação de volume da fase externa mais significativa e, decorrente desse descontrole na adição de NaOH, houve uma grande quantidade de precipitado formado de pequena granulometria. Devido à grande formação de precipitado quando uma solução de hidróxido de sódio 4,5mol/L foi utilizada, não foi possível enviar amostras para análise.

4.1.2.3 Avaliação do pré-equilíbrio da fase membrana

Nos ensaios realizados, pré-equilibrando-se o extratante antes e após a adição do surfatante, os resultados obtidos foram próximos. Observando-se a variação de pH com o tempo de permeação, conforme mostrado na FIGURA 4.2, percebe-se que, nos dois casos de pré-equilíbrio, houve, no início da permeação, uma diminuição de pH mais brusca do que no caso em que o pH não foi controlado. Para o restante do tempo de permeação, observa-se, uma queda contínua e similar do pH para todos os ensaios.

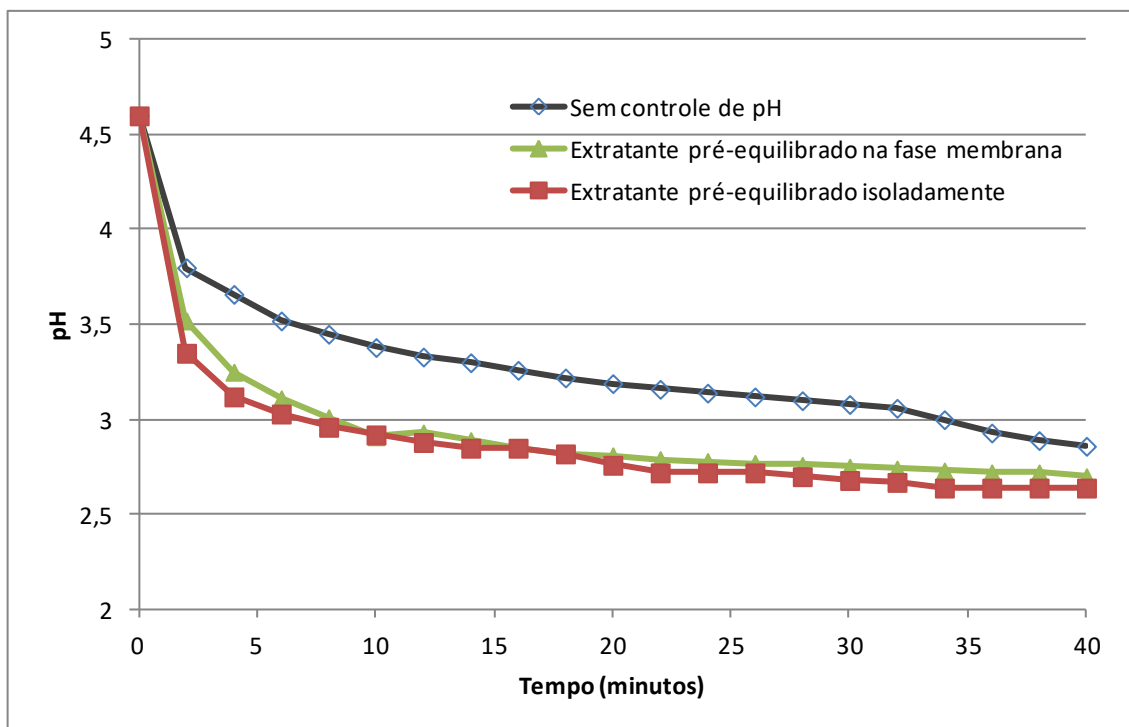
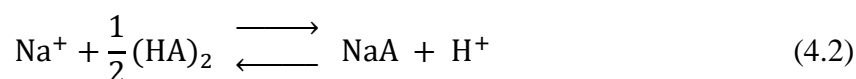


FIGURA 4.2 – Variação do pH com o tempo de permeação para ensaios sem controle de pH e com controle realizado pelo pré-equilíbrio do extratante em que o pré-equilíbrio ocorreu pós preparação da fase membrana e anterior à preparação da fase membrana

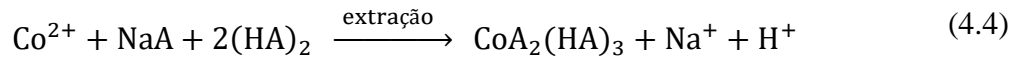
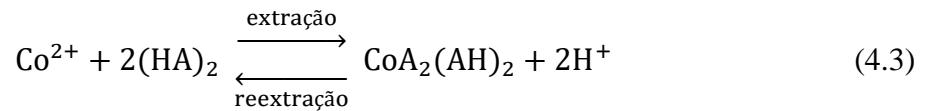
Os percentuais de extração e recuperação para o cobalto e para o níquel foram menores que 1%, resultados similares aos encontrados para o ensaio realizado sem controle de pH.

O pré-equilíbrio parcial de extratantes ácidos como o CYANEX[®] 272 consiste em transformar esse ácido orgânico em um sal, reagindo-o com uma base, geralmente hidróxido de sódio. Segundo Deep *et al.* (2007), essa reação em que os íons Na⁺ reagem com o dímero (HA)₂ para formar NaA é dada pela EQUAÇÃO (4.2).



Sem esse pré-equilíbrio, a complexação do metal de interesse ocorre com a liberação de íons hidrogênio (EQUAÇÃO (4.3)), que acarreta a diminuição do pH da solução da qual o metal de interesse é removido. Com o pré-equilíbrio parcial do extratante, há uma menor liberação de íons H⁺ para a fase externa, pois parte deles é substituída por outro íon, no caso o Na⁺, e, assim, há uma menor redução do pH da fase externa. O mecanismo de extração e reextração, com o

extratante parcialmente pré-equilibrado, podem ser representados, respectivamente, pelas EQUAÇÕES (4.4) e (4.5) (SARANGI *et al.*, 1999).



Na extração líquido-líquido, o procedimento de se pré-equilibrar o extratante é muito utilizado. Já no uso da técnica de MLS, ele não é normalmente adotado. Primeiramente, porque a quantidade de extratante utilizada é muito pequena se comparada à da extração líquido-líquido. O segundo motivo é que, no mecanismo de contra-transporte, caso da extração de cobalto, objeto deste trabalho, há uma migração de íons H^+ , da FI para a FE, muitas vezes maior do que a própria quantidade de extratante que seria neutralizada com o pré-equilíbrio, tornando esse pré-equilíbrio pouco efetivo. Sendo assim, o intuito aqui de se realizar esse pré-equilíbrio seria apenas uma tentativa de manter, nos primeiros minutos da permeação, o pH da fase externa constante, para facilitar o seu controle, o que não foi conseguido.

Na extração líquido-líquido, a fase orgânica pré-equilibrada é colocada em contato direto com o licor para que ocorra a extração. No sistema MLS, a fase orgânica (fase membrana) é inicialmente colocada em contato com uma fase aquosa ácida (fase interna equivalente à solução de reextração na extração líquido-líquido) para obtenção da emulsão primária. Assim, foram realizados ensaios para se verificar se a formação da emulsão primária mantém o extratante pré-equilibrado ou faz com ele retorne à forma inicial antes do pré-equilíbrio.

Nos ensaios realizados, conforme mostrado na FIGURA 3.3, aqui reapresentada, primeiramente foi feito um contato da fase membrana com NaOH $0,0325\text{mol/L}$ para pré-equilibrar o extratante. O pH passou de 12,73 para 10,48, indicando que, possivelmente, houve, conforme esperado, o pré-equilíbrio da fase membrana. Há a liberação de íons H^+ segundo a EQUAÇÃO (4.2) que reagem com a base levando a um abaixamento do pH.

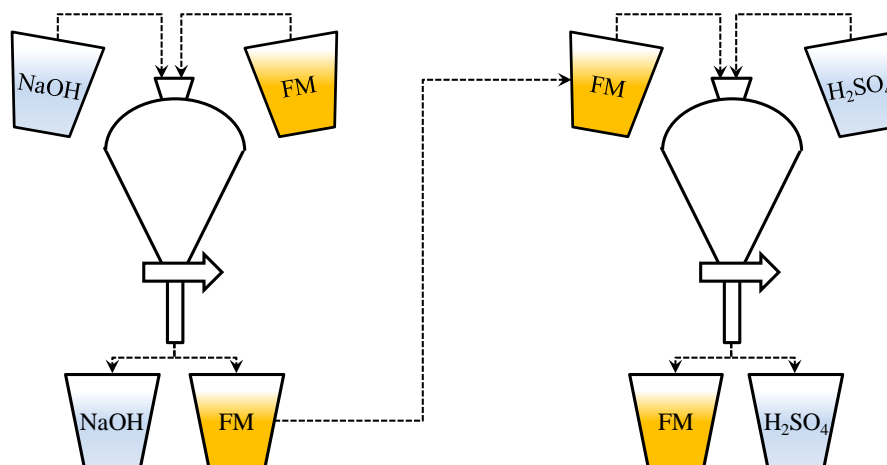


FIGURA 3.3 – Esquema de execução da avaliação do pré-equilíbrio

Colocando a fase membrana pré-equilibrada em contato com uma fase mais ácida, simulando, portanto, a formação da emulsão primária, poderia ocorrer a reação indicada pela EQUAÇÃO (4.2), no sentido dos produtos para os reagentes, em que haveria um consumo de íons H^+ e a regeneração do extratante ao seu estado inicial antes do pré-equilíbrio. Se isto de fato ocorrer, tem-se que, para o sistema MLS, o pré-equilíbrio seria totalmente inócuo.

Nos ensaios com a solução de NaOH 0,0325mol/L, o pH da solução ácida passou de 1,40 para 2,71, o que indica que houve o consumo de prótons. Isso mostra que, possivelmente, o pré-equilíbrio foi desfeito e o extratante retornou à sua forma protonada. Nos ensaios reais com membranas líquidas surfatantes e não nestes em funil de separação simulando a situação real, a condição é ainda mais crítica, pois a concentração de ácido na fase interna utilizada é maior que a utilizada no ensaio acima descrito. Adicionalmente, a emulsificação é feita com uma agitação muito vigorosa, que aumenta a transferência de massa e favorece mais ainda a reação de consumo de prótons. Portanto, a chance do pré-equilíbrio permanecer nos ensaios MLS em comparação a esse teste em funil de separação é muito menor.

Para saber se o aumento do pH ocorrido se deveu a outros fatores e não ao inverso da reação de pré-equilíbrio, foi feito um contato de uma fase membrana que não foi pré-equilibrada com uma solução de ácido sulfúrico 0,0325mol/L. Foi feita a medição do pH da fase ácida antes e após o contato com essa fase membrana. O pH inicial foi 1,40 e o final foi 1,44, portanto, praticamente não houve variação de pH, o que corrobora a hipótese de que, no ensaio anterior, o extratante voltou à sua condição inicial após contato com a solução de H_2SO_4 .

No ensaio realizado com uma solução de NaOH 0,0162mol/L, o pH da solução de NaOH, após o contato com a fase membrana, passou de 12,42 para 9,70 e a solução de ácido sulfúrico, após

o contato com a fase membrana pré-equilibrada, passou de 1,40 para 1,77. Como esperado, utilizando-se uma concentração de extratante aproximadamente igual ao dobro da de NaOH, houve uma redução maior do pH da solução básica (no primeiro caso, o pH final da solução de NaOH foi 10,48) e, como a quantidade de NaA formado é menor em virtude da menor concentração de NaOH utilizada, houve um menor consumo de íons H^+ , levando a uma menor elevação do pH da solução ácida do que no caso anterior (no caso anterior, o pH final da solução ácida foi 2,71).

4.2 Avaliação das Condições Operacionais do Sistema

4.2.1 Avaliação conjunta da concentração do extratante e do pH da fase externa

Segundo as pesquisas realizadas por Salum (1998), a melhor concentração de CYANEX[®] 272 para separação entre níquel e cobalto, em meio sulfúrico, utilizando a técnica MLS, é de 1,2% v/v. Ribeiro Jr *et al.* (2005) utilizaram, em seus ensaios, essa mesma concentração de extratante, substituindo o CYANEX[®] 272 pelo CYANEX[®] 302. Tanto Salum (1998) quanto Ribeiro Jr *et al.* (2005) utilizaram uma solução de alimentação (fase externa) que continha 95g/L de níquel e 1,5g/L de cobalto. Quanto ao pH, ambos concluíram que o pH 5,0 era o mais indicado para a separação desejada.

No presente trabalho, foi feita uma investigação para avaliar se, para o sistema em questão, um licor sulfúrico contendo 50g/L de Ni(II) e 5,0g/L de Co(II), deveria ou não ser utilizada uma quantidade diferente de extratante e qual era o pH mais indicado para a remoção de cobalto e separação Co/Ni. As demais condições propostas para esses ensaios foram retiradas do trabalho de Salum (1998) e ensaios preliminarmente realizados.

Para os ensaios propostos, os resultados encontrados podem ser visualizados com o auxílio da FIGURA 4.3. Pode-se observar que os melhores resultados de extração de cobalto foram obtidos em pH igual a 6,0, porém, nessa condição, o sistema apresentou instabilidades durante a operação, como dificuldade de quebra da emulsão primária e alteração da coloração da membrana de róseo para azul, provavelmente devido à formação de algum complexo de cobalto com o CYANEX[®] 272. Adicionalmente, tem-se que, nesse pH, a operação é tecnicamente complicada, pois há uma tendência maior à precipitação de sais, principalmente de níquel, visto sua coloração esverdeada, como aconteceu no experimento com 1,0% de extratante, em que não foi possível a realização das determinações de cobalto e níquel. Pode-se, portanto, dizer

que os melhores resultados encontrados foram para pH entre 4,0 e 5,0, devido aos seus percentuais de extração.

Quanto ao extratante, nessa faixa de pH, tem-se que os menores percentuais de extração foram obtidos para a concentração de 5,0% v/v, provavelmente devido ao aumento da viscosidade da fase membrana. Como os percentuais de extração, para o cobalto, utilizando-se as concentrações de 1 e 2% v/v foram próximas, resolveu-se adotar um valor intermediário, 1,2% v/v, sendo este o proposto por Salum (1998). O valor intermediário foi adotado como uma forma de ponderação, pois se deseja utilizar a menor quantidade de reagentes possível e, como os resultados de 1 e 2% v/v de extratante foram próximos, espera-se que não falte extratante para o sistema quando as demais condições foram otimizadas. Ressalte-se que, em virtude do exposto anteriormente, o resultado da extração de cobalto com 5,0% v/v de CYANEX[®] 272, em pH 6,0, fica prejudicado.

Definiu-se, também, que, nos ensaios posteriores, seriam avaliados, conjuntamente, o tempo de permeação e o pH do sistema, este em um intervalo de 4,0 a 6,0. Manteve-se o pH 6,0 para os demais ensaios para verificação da possibilidade de evitar a formação de precipitados.

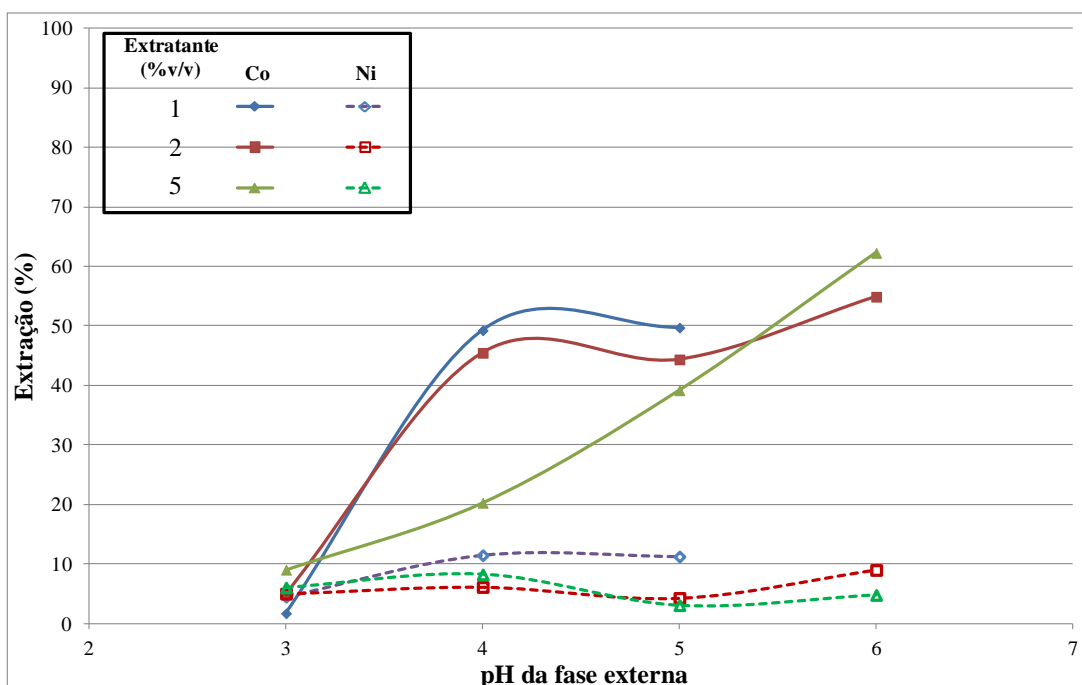


FIGURA 4.3 – Resultados para extração de cobalto e níquel, no estudo da variação da concentração de extratante e pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,0% v/v de ECA 4360, 0,5mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1

4.2.2 Estudo do efeito conjugado do tempo de permeação e do pH da fase externa

O tempo de permeação é a condição ligada diretamente com o consumo de energia pelo sistema, pois o sistema deve ser mantido sob agitação e aquecido, visto que, no presente trabalho, todos os ensaios foram realizados em temperaturas superiores à ambiente. Como o percentual de extração tende a um patamar, para tempos grandes, um aumento no tempo implica em quase nenhum ganho na extração, busca-se, portanto, utilizar o menor tempo em que a extração seja suficientemente alta.

Além de não promover ganhos na extração, um tempo de permeação muito alto também provoca um aumento no percentual de quebra do sistema, devido a um excesso de energia imposta ao sistema.

O estudo do tempo de permeação foi realizado conjuntamente com o pH da fase externa, pois não foi possível identificar, nos ensaios anteriores, a melhor condição para esse parâmetro, pois foram verificados percentuais de extração próximos nos valores de pH 4,0 e 5,0. Os resultados encontrados podem ser visualizados nas FIGURA 4.4. O valor de pH igual a 6,0 foi utilizado para proporcionar uma confirmação dos resultados anteriores.

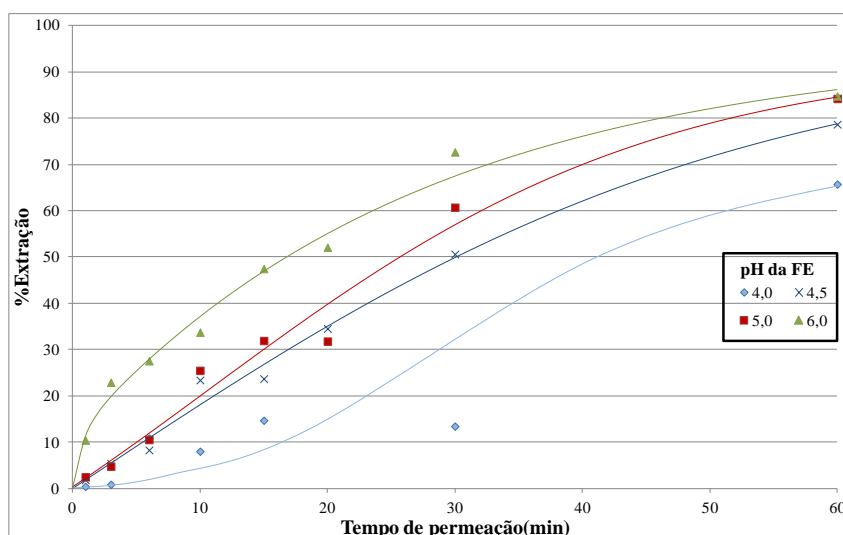


FIGURA 4.4 – Resultados para extração de Co, no estudo do tempo de permeação e do pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1

A concentração de surfatante na fase membrana e a de ácido sulfúrico na fase interna foram alteradas em relação aos ensaios anteriores, passando se 1,0 para 3,0%v/v e de 0,5 para

1,0mol/L, respectivamente, porque se percebeu que tanto a quantidade de surfatante quanto a de ácido anteriormente propostas foram pequenas para o propósito desejado.

Os pontos experimentais foram ajustados, com a ajuda do programa Microcal™ Origin®, para facilitar a análise. Foi utilizada uma associação de exponenciais para a curva do pH 6,0, uma curva sigmoidal para os ajustes dos valores de pH 4,5 e 5,0. Para o pH 4,0 não foi possível encontrar uma curva que descrevesse bem os dados utilizando o programa e a curva foi feita manualmente. Pela análise da FIGURA 4.4, pode-se notar que os melhores resultados para a extração de cobalto foram para os valores de pH 5,0 e 6,0, em um tempo de 60 minutos. O resultado de pH 6,0 foi descartado pelos motivos já citados anteriormente, que são a instabilidade do sistema e a precipitação. Pela FIGURA 4.5, em que são mostradas as concentrações de níquel na fase interna final, verifica-se que, para os valores de pH 5,0 e 6,0, a partir de 30 minutos de permeação, à medida que há um aumento no tempo de permeação e no pH da fase externa, há um aumento também na concentração de níquel na fase interna.

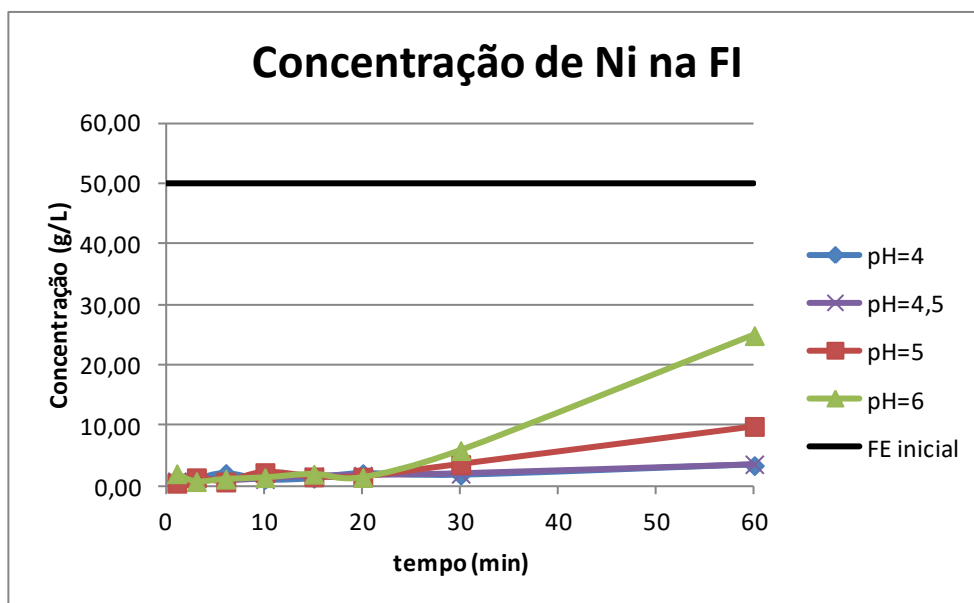


FIGURA 4.5 – Concentração do Ni na fase interna, no estudo do tempo de permeação e do pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX® 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1, comparativamente à concentração que este elemento apresentava inicialmente na fase externa

A partir das equações obtidas foi feita uma estimativa dos percentuais de extração para tempos de permeação acima de 60min até um tempo de 170min, para que se possa observar os possíveis

patamares de extração (FIGURA 4.6). Excetuando-se o pH igual a 4,0, foi encontrado um patamar de extração entre 92 e 96%.

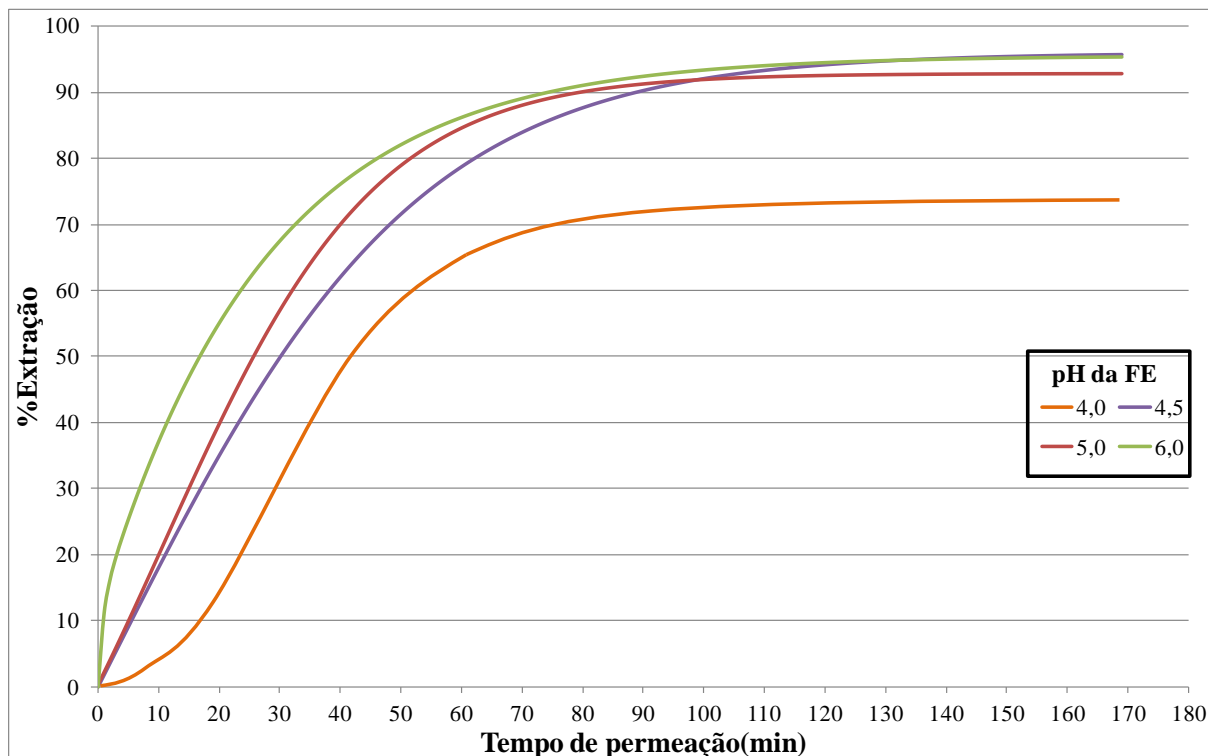


FIGURA 4.6 – Curvas ajustadas para os resultados para extração de Co, no estudo do tempo de permeação (até 60min) e do pH da fase externa, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 3,0%v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1, com as estimativas até um tempo de permeação até 170min

Por essas observações, conclui-se que o melhor resultado para o sistema em questão seria o pH de 4,5 e o tempo de 60 minutos. Porém, acredita-se que esse tempo seja excessivamente alto pelos motivos previamente apresentados (gasto de energia associado à agitação e ao aquecimento do sistema) para a operação das membranas líquidas surfatantes, adotando-se, nos ensaios posteriores, um tempo de 40 minutos para os demais ensaios, lembrando que as melhores condições operacionais de outros parâmetros ainda serão definidas. Outra questão a ser levantada seria o aumento da quebra da membrana, em geral, associado ao aumento do tempo de permeação, devido à maior energia imposta ao sistema pela agitação por um tempo maior, mas conforme mostrado na FIGURA 4.7, apesar de haver esse aumento, os níveis de quebra são muito baixos para todas as condições investigadas. Como, industrialmente, quanto maior o tempo, maior o custo do processo, o tempo de permeação deve ser baixo o suficiente

para que seja feita a comparação com a técnica de extração líquido-líquido, comumente utilizada para a extração de cobalto e separação níquel-cobalto.

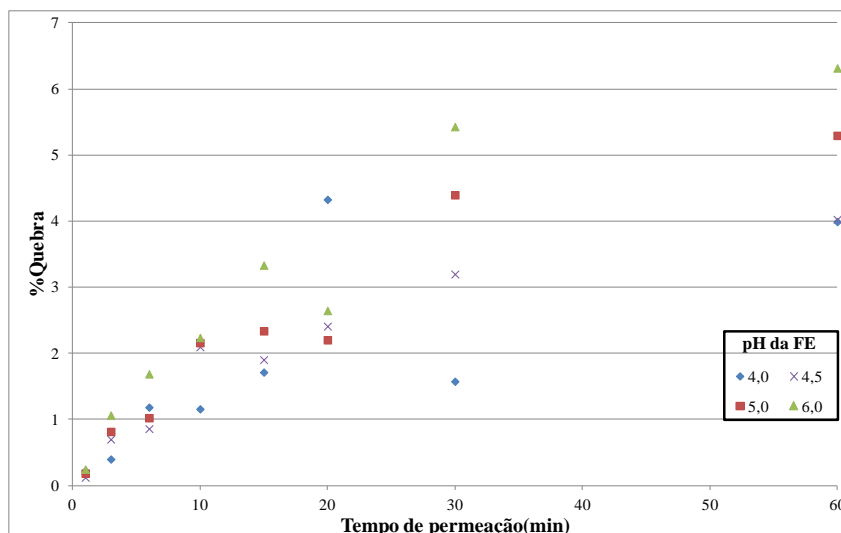


FIGURA 4.7 – Quebra da membrana em função do tempo de permeação, para diferentes valores de pH, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,0mol/L de H₂SO₄, temperatura de 40°C e relação de fases 10/1/1

4.2.3 Estudo do efeito conjunto da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido na fase interna

A concentração de surfatante foi estudada conjuntamente com a concentração de H₂SO₄ na fase interna, porque essas variáveis são interdependentes. O aumento da concentração de surfatante pode acarretar um maior transporte de água e, com isso, o inchamento da fase interna, podendo levar até à quebra da emulsão primária e ao vazamento de fase interna para a fase externa. Adicionalmente, o aumento da concentração desse reagente pode provocar uma maior estabilização da emulsão primária, dificultando, sobremaneira, a coalescência das gotículas de fase interna na etapa de desmemulsificação, e prejudicando a transferência de massa na etapa de permeação, pelo aumento da viscosidade da fase membrana. Quanto à concentração de ácido na fase interna, seu aumento promove um aumento na força iônica dessa fase, facilitando a reação de reextração do soluto na interface interna e, em consequência, promovendo, em maior extensão, a reação de extração na interface externa devido à maior liberação de extratante para reagir com o soluto nessa interface. Por outro lado, o aumento da concentração de ácido pode levar a um maior transporte de água para a fase interna pelo fenômeno osmótico, o que poderia

causar o inchamento da fase interna e até o rompimento da membrana. Portanto, é necessário que haja um equilíbrio entre esses dois parâmetros.

Tendo em vista as questões acima abordadas, foram, então, inicialmente, avaliadas as extrações de cobalto e de níquel da fase externa, seguida da quebra da membrana. Os resultados obtidos encontram-se nas FIGURA 4.8, FIGURA 4.9 e FIGURA 4.10, respectivamente.

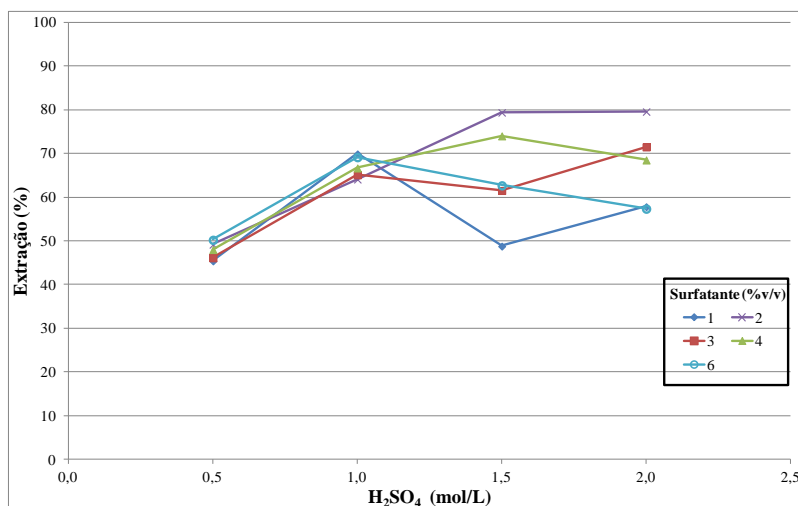


FIGURA 4.8 – Resultados para extração de Co, no estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1

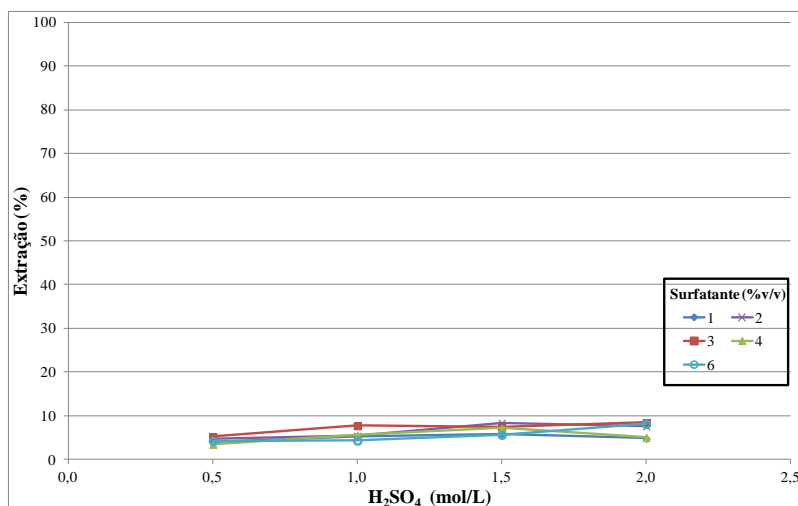


FIGURA 4.9 – Resultados para extração de Ni, no estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1

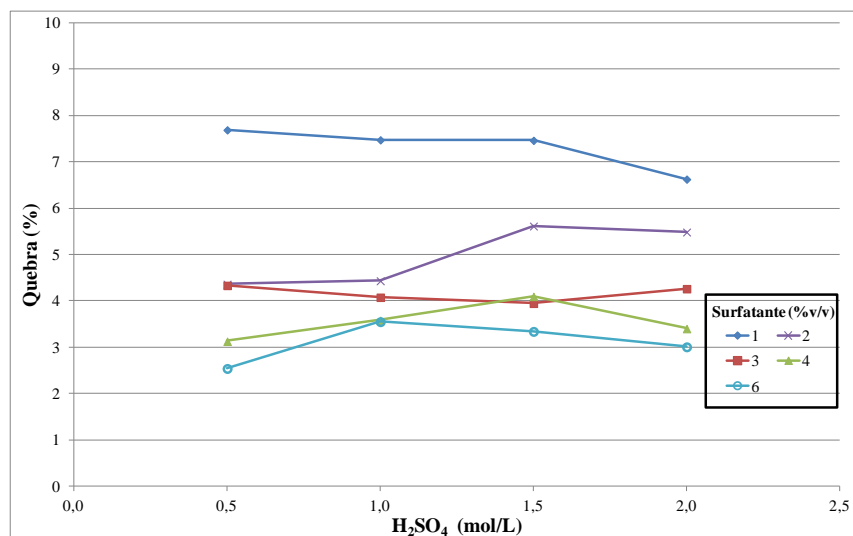


FIGURA 4.10 – Percentuais de quebra, no estudo da concentração de surfatante na fase membrana e da concentração de ácido sulfúrico na fase interna, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, temperatura de 40°C, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1

Os resultados obtidos mostram uma baixa extração de níquel para todas as condições investigadas (vide FIGURA 4.9). Em termos dos percentuais de extração de cobalto, observa-se que as extrações mais elevadas (cerca de 80%) foram obtidas para 2,0% v/v de surfatante para uma concentração de ácido na fase interna de 1,5 e de 2,0 mol/L. Verifica-se, ainda, que a concentração de 0,5 mol/L de ácido sulfúrico é insuficiente para retirar o cobalto da fase membrana, liberando, portanto, pouco extratante para reagir com o soluto na interface externa, o que explica as menores extrações de cobalto (em torno de 50%). Para as demais concentrações de ácido, verifica-se que em condições de percentual de surfatante mais elevado não há um favorecimento da extração de cobalto, possivelmente devido ao aumento na viscosidade da fase membrana, e poderá haver problemas com a desmembramento, conforme já explicado. Sendo assim, definiu-se, para os estudos posteriores que a concentração de ácido a ser utilizada seria de 1,5 mol/L associada a uma concentração de surfatante de 2,0% v/v, em que o percentual de cobalto para uma operação em estágio único foi de 80%. A escolha da menor concentração de ácido se justifica pelo menor gasto de reagente para um resultado de extração de cobalto equivalente.

Com relação à quebra da membrana, lembrando, tem-se que, para o cálculo do percentual de quebra, foi utilizado lítio como traçador, adicionando-o à fase interna, pois esse elemento é inerte em relação à fase membrana, ou seja, a presença dele na fase interna indica que a houve

ruptura da emulsão primária. O percentual de quebra da membrana é obtido a partir da EQUAÇÃO (3.3), aqui rerepresentada.

$$\%Quebra = \frac{m_{FE}^{Li} final - m_{FE}^{Li} inicial}{m_{FI}^{Li} inicial} \quad (3.3)$$

Pode-se observar, pela FIGURA 4.10, que as quebras foram bem baixas, inferiores a 8% e que houve um aumento da estabilidade da emulsão primária com o aumento da concentração de surfatante, conforme esperado. Verifica-se que quanto maior a quantidade de surfatante, menor foi o percentual de quebra da membrana. Não foi identificada uma influência da concentração de H₂SO₄ na fase interna no percentual de quebra da membrana, na faixa de concentrações investigada.

4.2.4 Estudo do efeito da temperatura durante a permeação

Os resultados obtidos nos ensaios realizados em diferentes temperaturas são mostrados na FIGURA 4.11. Pela figura, pode-se observar que houve um aumento do percentual de extração do cobalto com o aumento da temperatura, que passou de 40% para 65%, aproximadamente, quando a temperatura passou de 30 para 50°C. Esse mesmo efeito não foi observado para a extração de níquel, que se manteve em níveis muito baixos, tendo sido ligeiramente maior para a temperatura de 30°C (4%) e se mantendo para as duas outras temperaturas, em torno de 1,0-1,5%. Conclui-se, portanto, que o aumento da temperatura promoveu um aumento no percentual de extração de cobalto, aumentando, ainda que pouco, a seletividade em relação ao níquel. Essa maior extração de cobalto deve-se, provavelmente, à diminuição da viscosidade das fases acarretada pelo aumento da temperatura. Porém, temperaturas muito elevadas não são recomendadas, pois promovem um aumento na taxa de evaporação do sistema, principalmente do solvente utilizado na fase membrana (foi observada uma perda de 15% do volume da fase membrana para 50°C e nenhuma perda para as demais temperaturas), embora também haja a evaporação de água da fase externa (5% do volume da fase externa foi perdido para 50°C, 2% para 40°C e não foram observadas perdas para 30°C). Além disso, elas levam a um maior gasto energético devido ao aquecimento.

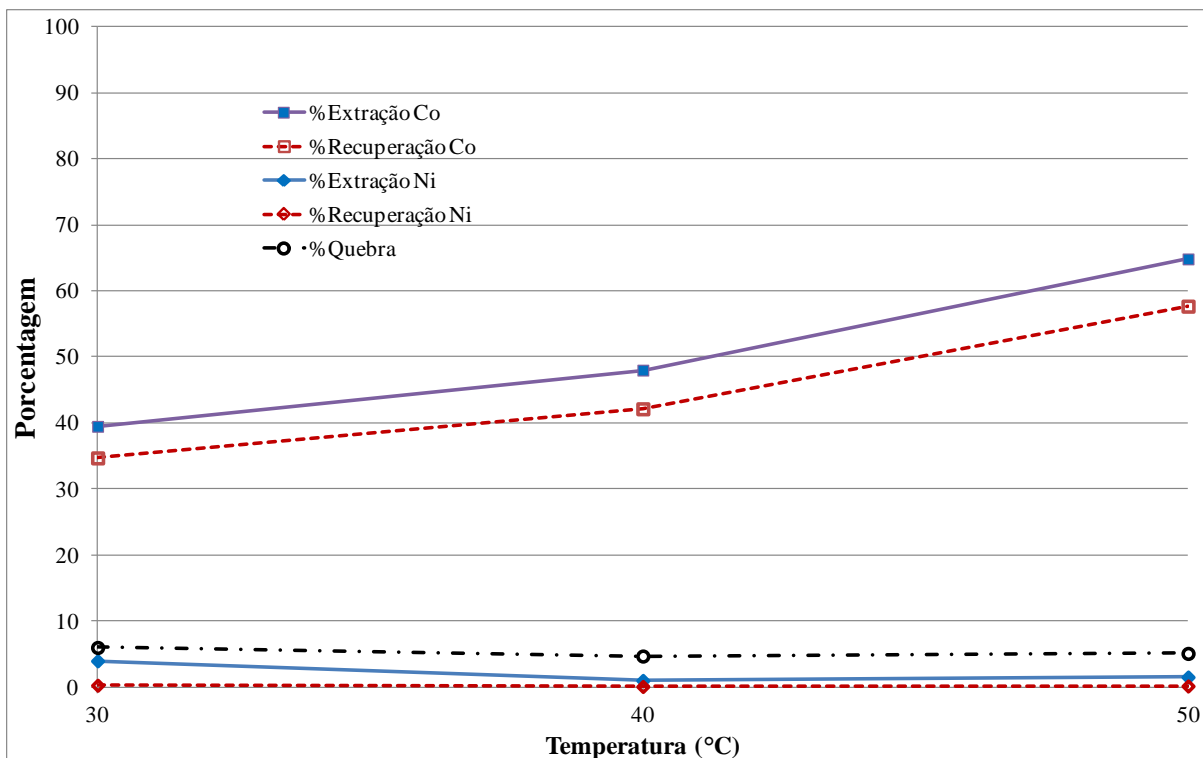


FIGURA 4.11 – Variação dos percentuais de extração, recuperação e quebra para o níquel e para o cobalto com relação à temperatura, em um sistema Ni/Co, com 1,2% v/v de CYANEX[®] 272, 3,0% v/v de ECA 4360, 1,5mol/L de H₂SO₄, 40 minutos de permeação e relação de fases 10/1/1

Com relação à recuperação de cobalto para a fase interna, observa-se que o seu comportamento acompanha o apresentado para o percentual de extração desse metal. Quanto ao níquel, verifica-se que essa recuperação é praticamente nula.

Observa-se, através da FIGURA 4.11, que os percentuais de quebra obtidos foram muito baixos, inferiores a 6%, praticamente não havendo uma influência da temperatura sobre esse percentual. Maiores temperaturas poderiam ter causado uma maior instabilidade do sistema, facilitando a quebra da membrana pela maior facilidade de escoamento de uma fase na outra, em virtude da diminuição da viscosidade das fases, mas isto não foi observado na faixa de temperaturas investigada.

Em vista do exposto, tem-se que a temperatura de 40°C foi a escolhida para os ensaios posteriores.

4.2.5 Condições escolhidas como mais favoráveis à extração

Na TABELA 4.5, estão apresentadas as melhores condições para os parâmetros operacionais investigados até então, tendo sido avaliadas conjuntamente as variáveis-resposta, com o intuito de se obter um maior percentual de extração de cobalto associado a um menor percentual de extração de níquel, uma elevada recuperação de cobalto e um baixo percentual de quebra da membrana.

TABELA 4.5 – Melhores condições operacionais determinadas para a extração de cobalto no sistema níquel/cobalto com 50g/L de Ni e 5,0g/L de Co.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	2,0
Concentração de CYANEX [®] 272 na FM (% v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200
Volume EP (mL)	40
pH da FE	4,5

4.3 Sistemas Multiestágio

A seguir, estão apresentados os resultados dos ensaios com sistemas multiestágio, envolvendo o esgotamento de cobalto nele presente, a reutilização da fase membrana e ensaios simulando misturadores-decantadores. Esses experimentos permitiram a verificação das condições operacionais selecionadas anteriormente e a avaliação da melhoria do processo propiciada pela utilização de um sistema multiestágio no tocante à extração seletiva de cobalto.

4.3.1 Ensaios para esgotamento de cobalto

Os ensaios de esgotamento de cobalto visam à total remoção de cobalto do licor, utilizando-se um sistema multiestágio em corrente cruzada, em que a fase externa empobrecida no soluto é colocada em contato em cada estágio subsequente de permeação com uma emulsão primária nova (vide FIGURA 3.6). Foram realizados, para a limpeza do licor, 6 ensaios consecutivos. Os resultados encontrados estão mostrados na FIGURA 4.12.

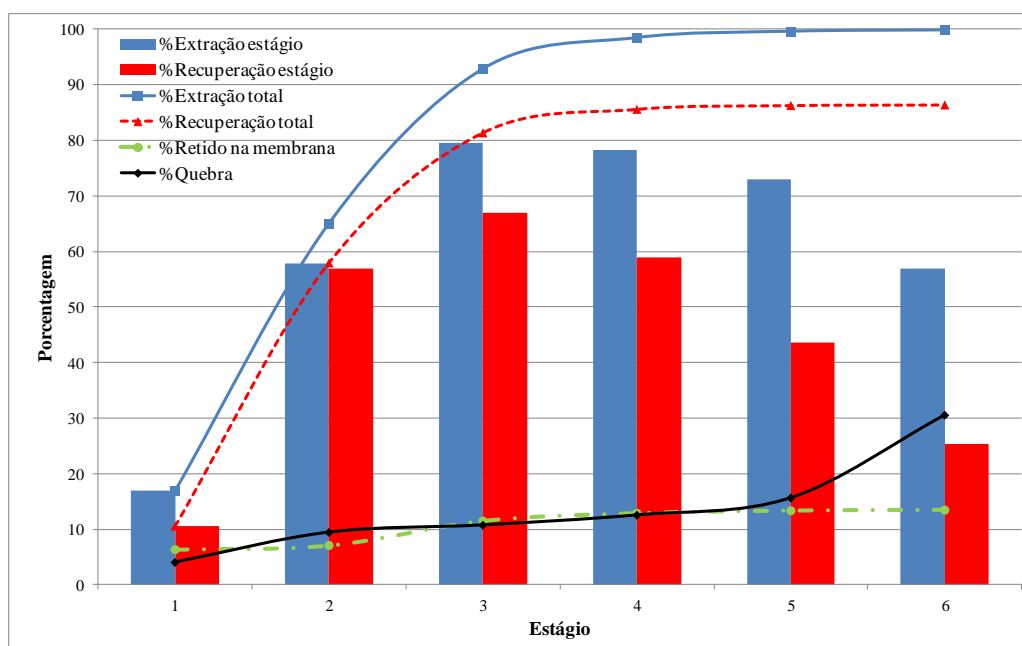


FIGURA 4.12 – Percentuais de extração e de recuperação de cobalto, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)

Como pode ser observado na FIGURA 4.12, houve um aumento nos percentuais de extração de cobalto nos primeiros três estágios, de 17 para 79%. A partir do estágio 4, houve uma redução sucessiva desses percentuais até 57% no sexto estágio. O aumento dos percentuais de extração se deve ao fato de que a concentração de cobalto diminui estágio a estágio, mas a capacidade de extração do sistema não se altera, o que torna a extração mais fácil. Porém existe um limite para isto, pois a redução na concentração de cobalto implica uma redução na força-motriz do processo. Quando a força-motriz reduz muito, observa-se um decaimento do percentual de extração. A redução nos percentuais de extração pode também ser devida ao aumento no percentual de quebra observado. Caso os percentuais de extração sejam calculados tomando-se como base a massa de metal presente no licor no primeiro estágio e não a massa de cobalto na fase externa inicial do estágio em questão, observa-se um decaimento contínuo do percentual de extração, como mostrado na FIGURA 4.13. O decaimento não foi observado a partir do primeiro estágio, porque o percentual de extração nesse estágio foi muito menor do que o esperado, por algum problema não identificado. Mais detalhes dos cálculos executados podem ser visualizados no APÊNDICE B. Em termos da extração total ou acumulada, verifica-se que,

após 4 estágios, atingiu-se 98% de extração e, com cinco, praticamente todo o cobalto presente no licor foi extraído.

Em termos da recuperação, o comportamento é similar ao da extração, com percentuais passando de 11 para 67% do primeiro para o terceiro estágio, caindo para 25% no sexto estágio. O nível máximo de recuperação total obtido é de 86% após 4 estágios.

Com a ajuda da FIGURA 4.12, pôde-se observar o aumento da quebra da membrana de um ensaio para outro, tendo sido obtida uma quebra de 4% no primeiro estágio e de 30% no sexto estágio. Esse aumento se deve ao fato de se diminuir o volume quando se passa de um estágio para o subseqüente, devido principalmente à retirada de material para análise, e por se manter, em um mesmo nível (205rpm) a velocidade de agitação. Dessa forma, a energia que o sistema recebeu por unidade de volume, de um estágio para o subseqüente, foi maior, o que possivelmente favoreceu a quebra. Assim, na seqüência, foram realizados ensaios para tentar evitar esse aumento na quebra, proporcionando uma diminuição da velocidade de agitação com a diminuição do volume, cujos resultados serão apresentados a seguir.

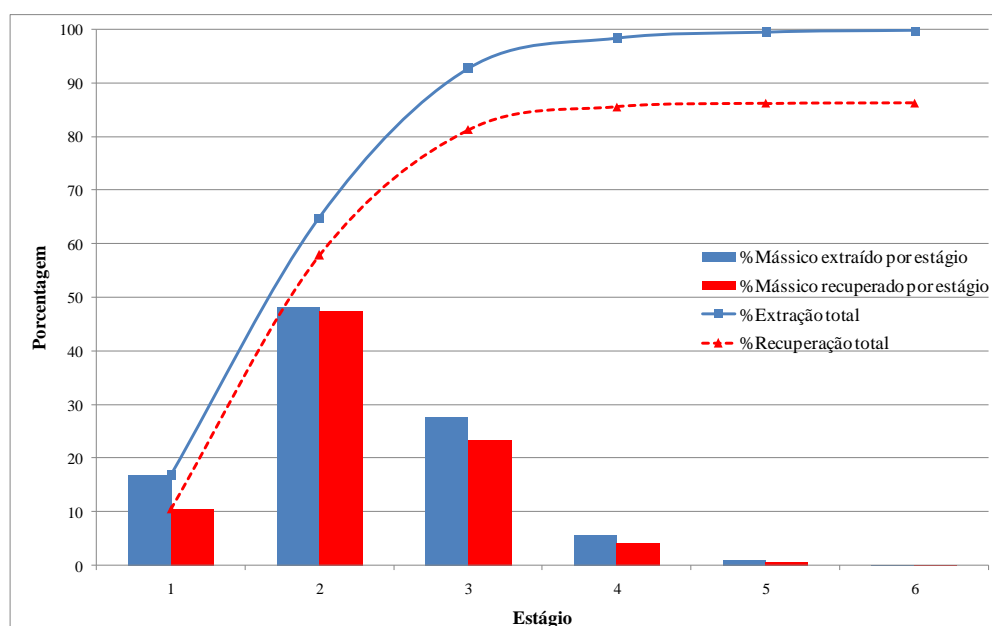


FIGURA 4.13 – Percentuais de cobalto extraídos e recuperados, por estágio, com base na massa inicial de cobalto na fase externa e percentuais de extração e recuperação totais, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)

Quanto menor a quantidade de cobalto disponível no sistema para realizar a extração, maior a possibilidade de haver um aumento na extração de níquel, como pode ser observado na FIGURA 4.14. Isto se deve ao fato de que como não há cobalto suficiente no sistema, as moléculas de extratante ficam livres podendo reagir com o níquel. Ressalta-se que, mesmo assim, a extração é baixa, pois as condições impostas ao sistema são desfavoráveis à extração de níquel. Os percentuais de extração acumulada foram, para os estágios 4, 5 e 6, iguais a 4,2; 4,5 e 9,6%, respectivamente; e a recuperação acumulada, a partir do quarto estágio, ficou em torno de 1%.

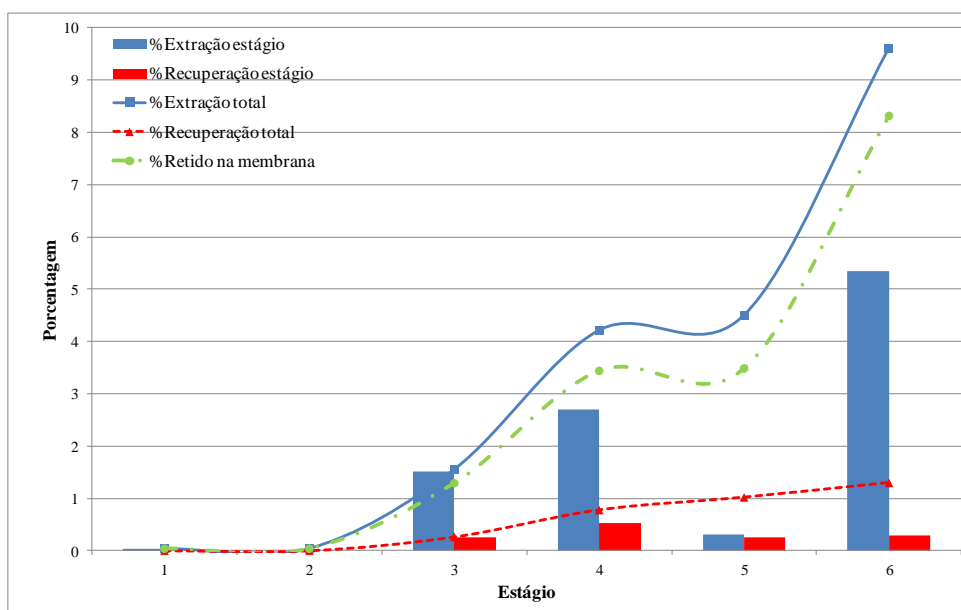


FIGURA 4.14 – Percentuais de extração e de recuperação de níquel, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX® 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)

Procedendo-se com a diminuição da velocidade de agitação durante a permeação, foram obtidos os resultados mostrados na FIGURA 4.15. Como era esperado, houve uma redução da quebra da membrana em relação ao que foi encontrado nos resultados expostos na FIGURA 4.12, que se manteve praticamente constante em todos os ensaios e em torno de 6%, porém houve uma menor reextração do soluto, ou seja, o cobalto permaneceu em uma concentração maior na fase membrana. O percentual máximo de cobalto retido na fase membrana no primeiro caso foi de 13% e com o ajuste na agitação foi de 24%, devido à menor transferência de massa proporcionada pela diminuição da velocidade de agitação.

Em termos da extração total de cobalto, foi observado que com 4, 5 e 6 estágios, os percentuais foram 87, 96 e 98%, respectivamente, portanto, menores que nos ensaios em que a velocidade de extração foi mantida constante. Conseqüentemente, a recuperação total também foi menor e o nível máximo atingindo foi de 74% para 6 estágios.

Pode-se observar, por meio da FIGURA 4.16, a redução das massas de cobalto que são extraídas de um estágio para o outro, que se deve, como já explicado anteriormente, à redução da quantidade de cobalto presente na fase externa entre um estágio e outro.

Embora houvesse a possibilidade de um aumento na extração de níquel devido à presença de moléculas de extratantes livres, não foi observado este aumento, como pode ser visualizado na FIGURA 4.17. Isto se deve, provavelmente, à diminuição da velocidade de agitação, que desfavorece a transferência de massa tanto do níquel quanto do cobalto. Os percentuais de extração acumulada e de recuperação acumulada de níquel foram inferiores aos obtidos nos ensaios em que a velocidade de agitação foi mantida constante e em um patamar mais elevado. Os níveis máximos de extração acumulada e de recuperação acumulada, obtidos para o sexto estágio, foram de 7,5% e 0,8%, respectivamente.

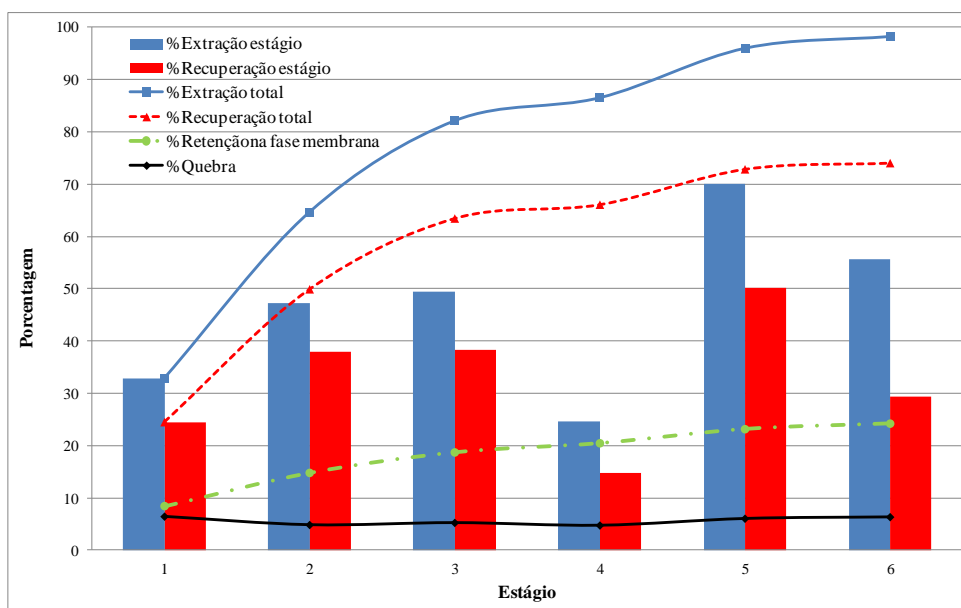


FIGURA 4.15 – Percentuais de extração e de recuperação de cobalto, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação começando de 205rpm e ajustada para cada estágio)

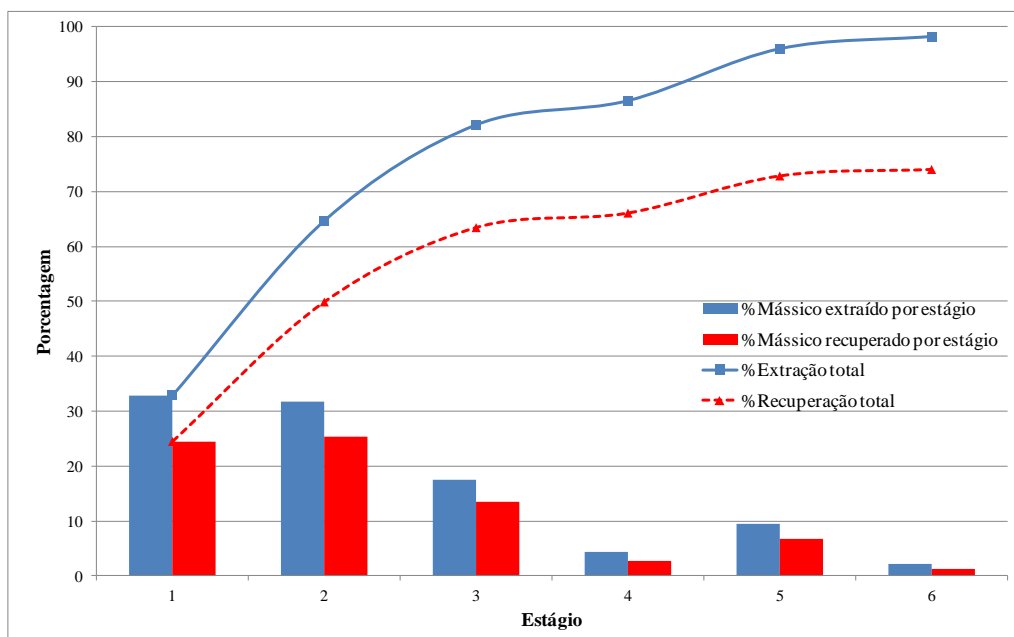


FIGURA 4.16 – Percentuais de cobalto extraídos e recuperados, por estágio, com base na massa inicial de cobalto na fase externa e percentuais de extração e recuperação totais, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação começando de 205rpm e ajustada para cada estágio)

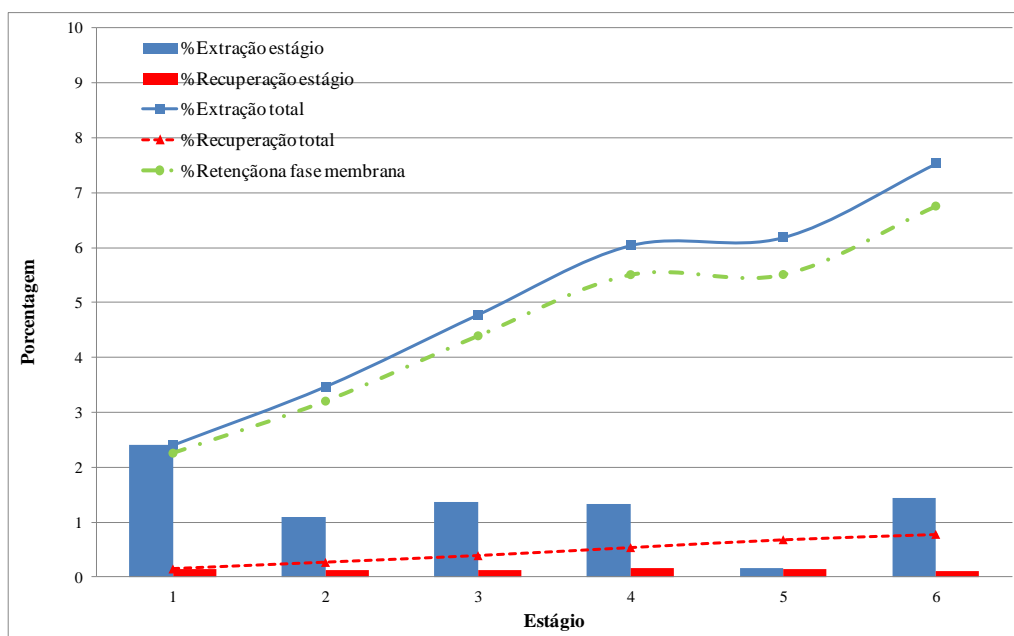


FIGURA 4.17 – Percentuais de extração e de recuperação de níquel, por estágio e totais, percentual de retenção desse metal na fase membrana e percentual de quebra da membrana, na avaliação do esgotamento de cobalto em 6 estágios, em corrente cruzada (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação começando de 205rpm e ajustada para cada estágio)

Industrialmente será utilizada a operação com a velocidade constante para todos os estágios, porque diferentemente dos ensaios em bancada, caso sejam retiradas alíquotas para análise, estas serão desprezíveis em comparação com o volume total de licor que está sendo tratado.

4.3.2 Ensaios para avaliação do comportamento da fase membrana reutilizada

Já foi analisada a possibilidade de extração total do cobalto, seletivamente, operando-se em múltiplos estágio, porém caso o sistema seja operado como foi desenvolvido na seção anterior, haverá um gasto, talvez, desnecessário de fase membrana. Assim, foram realizados ensaios para avaliação da reutilização da fase membrana.

Inicialmente (primeiro estágio), eram utilizados o licor, uma fase membrana e uma fase interna virgens, para realização dos ensaios de permeação. Toda a fase membrana, após a desemulsificação, era armazenada para a preparação da emulsão primária que era utilizada no ensaio subsequente com outro licor e outra fase interna virgens (segundo estágio). A fase membrana, após a desemulsificação, era reutilizada nos ensaios referentes ao terceiro estágio, novamente com um licor e uma fase interna virgens.

Em qualquer processo há, comumente, algum tipo de perda, e, no sistema MLS, isto não é diferente. Pode ocorrer perda de material por respingos, por evaporação, aderência aos recipientes e tanques que foram utilizados no processo, etc. Industrialmente, quando se reutiliza a fase solvente em processos que empregam extração líquido-líquido como técnica de extração, é comum se completar o volume necessário de fase solvente com uma parte de material novo, o que é conhecido como *make up*. Em ensaios de bancada, é comum a realização de vários experimentos em condições idênticas para se acumular material até que se tenha uma quantidade suficiente para a realização dos ensaios desejados sem a necessidade de se fazer o *make up*. Assim, para a avaliação do comportamento da fase membrana reutilizada, foram realizados ensaios sem e com *make up*, cujos parâmetros estão apresentados na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 – Parâmetros utilizados na investigação da reutilização da fase membrana.

Parâmetros investigados	Níveis
Relação de fases FM/FI	1/1
Relação de fases FE/EP	5/1
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000
Concentração de H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
Concentração de ECA 4360 na FM (% v/v)	2,0
Concentração de CYANEX® 272 na FM (% v/v)	1,2
Volume FE (mL)	200

Conforme mostrado na FIGURA 3.7, para a avaliação desejada, foi utilizado um sistema com 3 estágios, ou seja, a fase membrana foi reutilizada por duas vezes. Ao se passar de um estágio para outro, foi necessária a realização de um número grande de experimentos idênticos de um mesmo estágio, para se ter material suficiente para a realização dos experimentos do estágio subsequente, tanto nos ensaios com quanto nos ensaios sem *make up*. Na TABELA 4.7, são mostradas as diferentes quantidades de ensaios realizados em cada estágio, para os dois tipos de procedimento. No caso dos ensaios com *make up*, na preparação da emulsão primária, para a reutilização da fase membrana, utilizavam-se 90% de fase membrana usada e 10% de fase membrana nova, para que todos os ensaios fossem semelhantes, pois é difícil controlar as formas de perda do sistema.

TABELA 4.7 – Quantidade de ensaios por estágio nos ensaios com e sem *make up*, visando à reutilização da fase membrana.

Etapa	Quantidade de ensaios	
	Sem <i>make up</i>	Com <i>make up</i>
1 (fase membrana nova)	12	5
2 (fase membrana reutilizada)	6	5
3 (fase membrana reutilizada)	2	3

Pela TABELA 4.7, verifica-se que, em escala de bancada, a utilização do *make up* é a vantajosa no tocante à redução do número de ensaios e, conseqüentemente, à redução de reagentes utilizados.

Os resultados médios encontrados para as extrações e recuperações, para o cobalto e para o níquel, estão mostradas nas FIGURA 4.18 (sem *make up*) e FIGURA 4.19 (com *make up*).

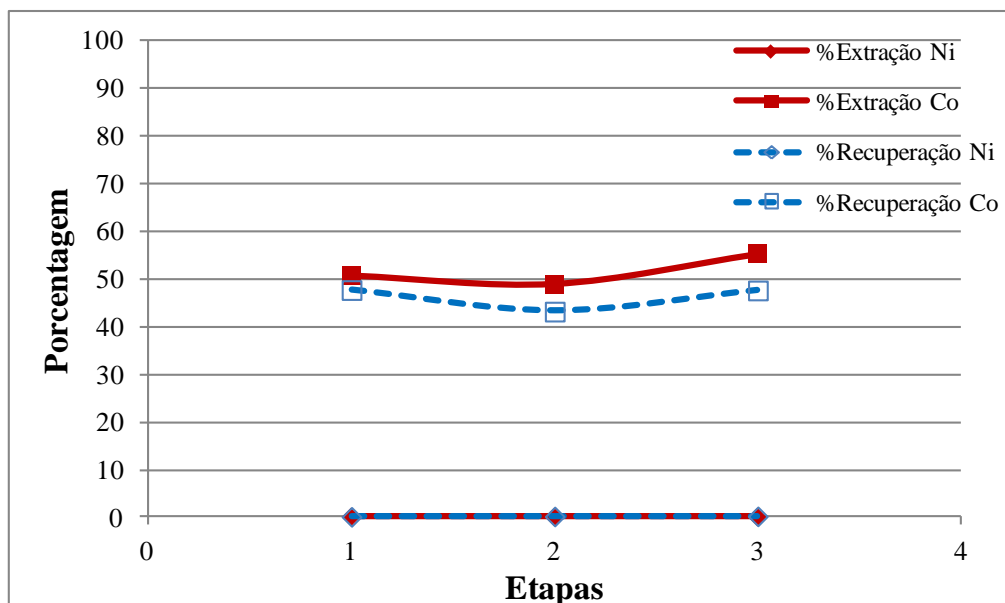


FIGURA 4.18 – Resultados dos percentuais de extração e recuperação médios, para o níquel e o cobalto, por estágio, para os ensaios com fase membrana reutilizada sem *make up* (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)

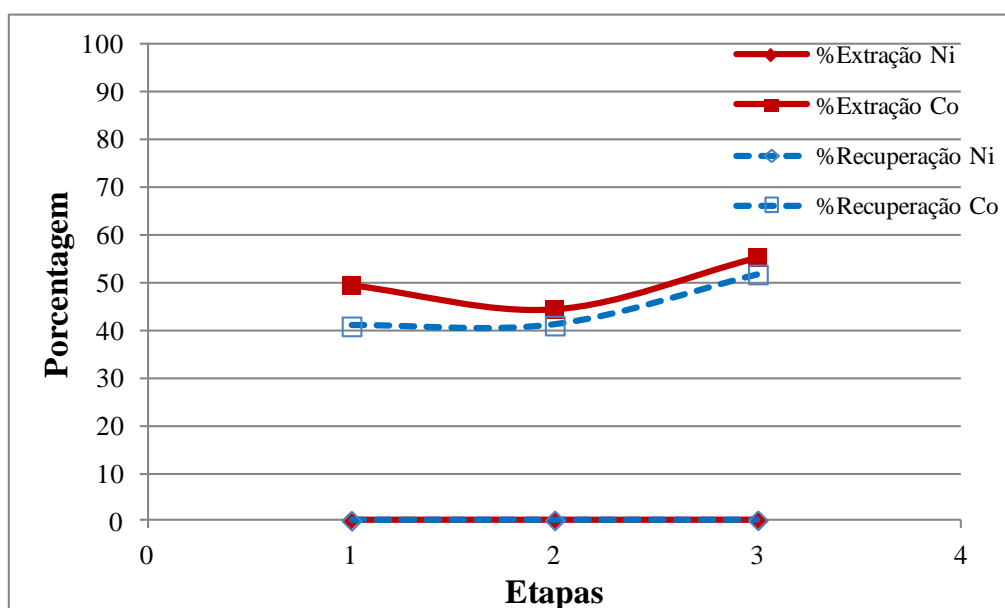


FIGURA 4.19 – Resultados dos percentuais de extração e recuperação médios, para o níquel e o cobalto, por estágio, para os ensaios com fase membrana reutilizada com *make up*. (fase membrana contendo 1,2%v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)

Pode-se observar, com o auxílio das FIGURA 4.18 e FIGURA 4.19, a semelhança entre os resultados com e sem *make up*, quanto nos percentuais de extração e recuperação dos dois metais. Os resultados obtidos mostram uma elevada extração de cobalto, em torno de 50%, e uma elevada recuperação desse metal (entre 40 e 50%), com praticamente nenhuma extração de níquel e indicam que a fase membrana reutilizada continua tendo uma elevada capacidade de extração e seletividade, nos dois casos. Adicionalmente, a membrana apresentou uma baixa quebra, conforme apresentado na TABELA 4.8.

TABELA 4.8 – Percentuais de quebra médios, por etapa, para a reutilização da fase membrana, com e sem *make up*.

Etapa	Quebra (%)	
	Sem <i>make up</i>	Com <i>make up</i>
1 (fase membrana nova)	2,7	2,6
2 (fase membrana reutilizada)	3,9	3,7
3 (fase membrana reutilizada)	4,3	4,0

4.3.3 Avaliação do esgotamento de cobalto no licor, em sistema multiestágio, com reutilização da fase membrana

Sabendo-se que é possível extrair todo o cobalto seletivamente e que é possível reutilizar a fase membrana, foram realizados ensaios visando realizar a operação em bancada de uma forma que se aproxime o máximo possível do processo contínuo utilizado industrialmente. Assim, tentou-se adaptar, a partir de uma bateria de misturadores-decantadores, em bancada, utilizada para extração líquido-líquido, um sistema para operação das membranas líquidas surfatantes, cujo fluxograma é mostrado na FIGURA 3.9.

Para processos que envolvam transferência de massa ou de calor, excetuando-se casos específicos, prefere-se operar em contracorrente, de forma a se ter uma força-motriz, em média, constante. Porém, ao se trabalhar em escala de bancada, com membranas líquidas surfatantes, torna-se difícil a operação em contracorrente, necessitando de muitos ensaios até o regime permanente ser atingido. Assim, optou-se por operar com as fases externas (licor) e a emulsão primária em co-corrente, esgotando-se o licor de um estágio para o outro e reutilizando a fase membrana de um estágio para o subsequente, sempre contactando-o com uma fase interna virgem.

Inicialmente (primeiro estágio), eram utilizados o licor, uma fase membrana e uma fase interna virgens, para realização dos ensaios de permeação. Todo o licor, após a permeação, e toda a fase membrana, após a desemulsificação, eram armazenados para a preparação do estágio seguinte. A fase membrana era reutilizada, juntamente com uma fase interna virgem, para preparar uma emulsão primária que era utilizada no estágio subsequente. Esta era colocada em contato com o licor que anteriormente armazenado, no segundo estágio. Após a permeação, o licor empobrecido era armazenado novamente, o mesmo ocorrendo com a fase membrana após a desemulsificação. Para o terceiro estágio, era preparada uma emulsão primária com a fase membrana proveniente do segundo estágio e uma fase interna virgem. A emulsão primária era colocada em contato com o licor esgotado em cobalto proveniente do segundo estágio.

Para que se tivesse disponível uma quantidade de fase membrana suficiente para preparar a emulsão primária do estágio seguinte, o primeiro e o segundo estágios foram compostos por 5 ensaios cada. No terceiro estágio, como foi o último estágio a ser avaliado, não era necessário armazenar fase membrana e, portanto, foram realizados 3 ensaios somente para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios. Os ensaios foram realizados como descrito no item 3.4.3.

Os resultados encontrados para cada estágio podem ser encontrados na FIGURA 4.20. Como pode ser observado, houve um aumento tanto da extração de cobalto (de 49 para 60%) quanto da recuperação (de 33 para 68%), quando se passou do primeiro para o terceiro estágio. A razão para tal fato é a diminuição sucessiva da quantidade de soluto que se tem disponível no licor para ser extraído e uma quantidade constante de ácido na fase interna disponível para a reextração na interface fase membrana/fase interna. A recuperação no segundo e no terceiro estágio ficaram maiores que a extração nos respectivos estágios. Como, para estes estágios, a fase membrana já estava inicialmente carregada, foi possível remover parte do soluto acumulado no estágio anterior.

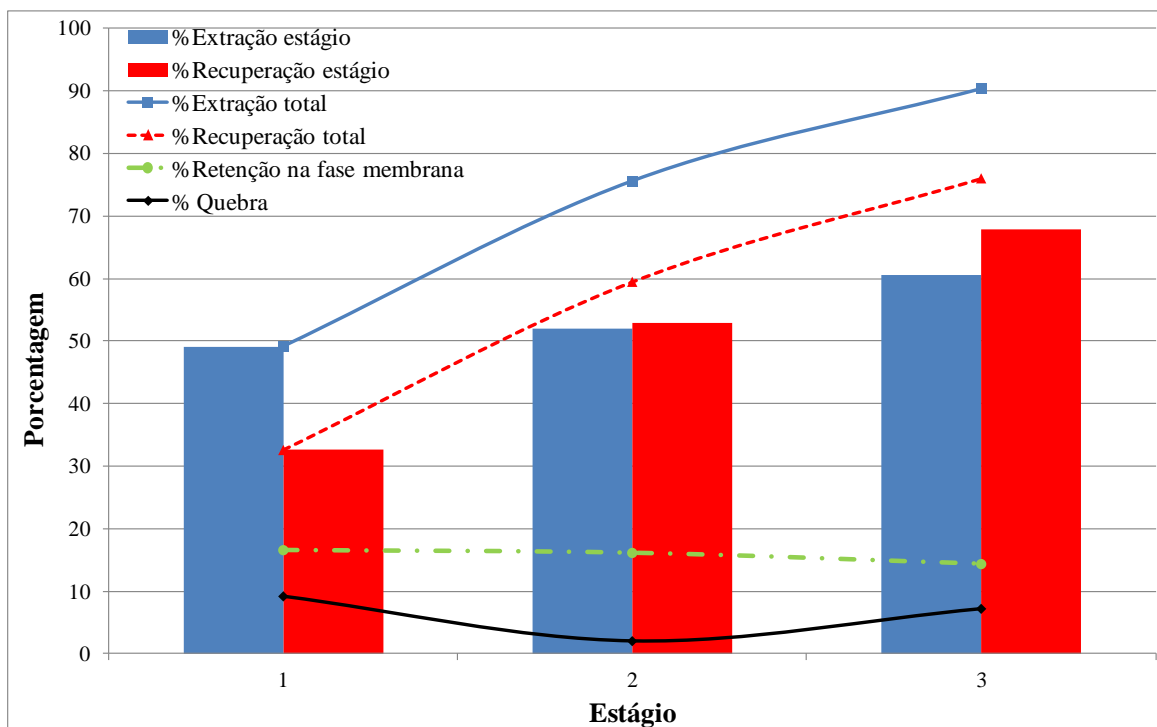


FIGURA 4.20 – Resultados obtidos para o cobalto para cada estágio para a operação multiestágio (fase membrana contendo 1,2% v/v de CYANEX[®] 272 e 3,0% v/v de ECA 4360; 1,5mol/L de H₂SO₄ na fase interna, 40 min de permeação, relação de fases 10/1/1, velocidade de agitação na permeação de 205 rpm)

Utilizando-se, ainda, a FIGURA 4.20, observa-se que três estágios foram suficientes para extrair cerca de 90% do cobalto (extração acumulada) e recuperar 76% do mesmo (recuperação acumulada). A quantidade de material retida na fase membrana permaneceu basicamente constante (em torno de 15%), com ligeira diminuição no último estágio. Não houve uma regularidade na quebra da fase membrana, embora esta permanecesse baixa e abaixo de 9% em todos os ensaios. Como a curva de extração total possui um formato ascendente, acredita-se que se fossem realizados outros estágios de extração, todo o cobalto poderia ser removido, assim como aconteceu nos ensaios de esgotamento do cobalto na fase externa.

Na FIGURA 4.21, estão apresentados os resultados para o níquel.

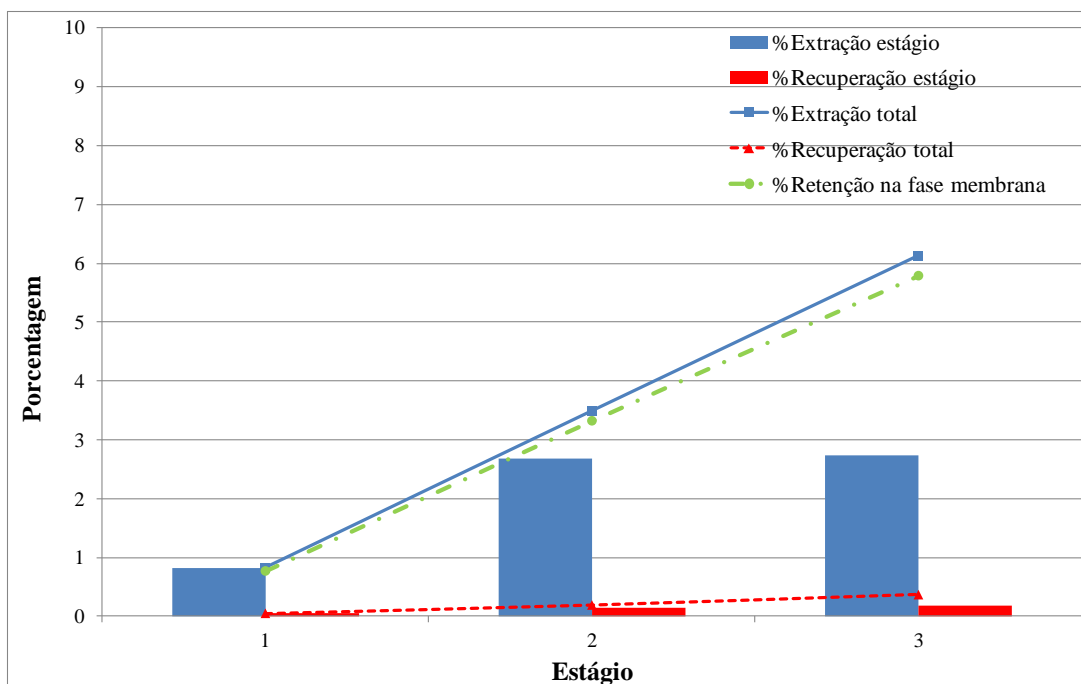


FIGURA 4.21 – Percentuais globais de extração, recuperação e acúmulo de níquel na fase membrana para o sistema multiestágio proposto

Com o auxílio da FIGURA 4.21, observa-se que a extração de níquel foi menor que 3% em todos os estágios, atingindo uma extração acumulada de 6%. Observa-se também que praticamente todo o níquel extraído ficou retido na fase membrana. A partir desses resultados, pode-se inferir que o sistema é bastante seletivo para o cobalto em relação ao níquel.

Os ensaios e respectivos resultados apresentados mostram a capacidade desse sistema de membranas líquidas surfatantes de ser operado de forma contínua, conforme exigido pelos processos industrialmente implementados, utilizando-se sistemas multiestágio que garantem ótimos resultados de extração de cobalto e separação níquel/cobalto.

4.4 Resultados de Extração Líquido-Líquido, para Separação Níquel/Cobalto, Segundo o Catálogo da Cytec

No catálogo da CYTEC (2012), é apresentado um fluxograma para uma extração líquido-líquido para separação níquel/cobalto. O licor utilizado continha 2,0g/L de cobalto e 99g/L de

níquel, ambos na forma de sulfatos, e seu pH era igual a 5,0. A fase solvente era composta de 20%*m/m* de CYANEX[®] 272, 10%*m/m* de *p*-nonilfenol, no diluente MSB 210 da Shell Chemical Co., sendo que 70% do extratante utilizado foi previamente equilibrado com um sal de amônio. A extração foi realizada em uma temperatura de 50°C, com relação de fases A/O igual a 2 e o tempo de agitação das fases foi de 3,5 a 4,0min. Após a extração, foi realizada uma lavagem, utilizando-se uma solução com 40g/L de Co, na forma de sulfato, em pH 3,0, e relação O/A igual a 32. O fluxograma do processo está apresentado na FIGURA 4.22.

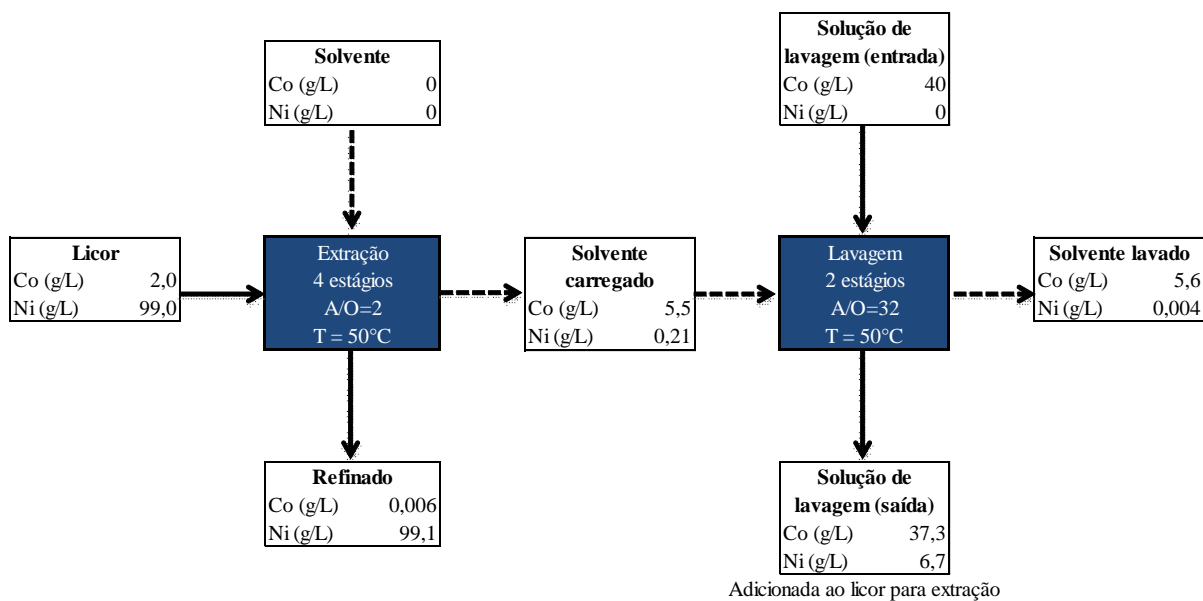


FIGURA 4.22 – Fluxograma dos ensaios contínuos de extração líquido-líquido para o sistema cobalto/níquel com CYANEX[®] 272, realizados pela CYTEC

FONTE: CYTEC, 2012 (adaptado).

Segundo o catálogo da CYTEC (2012), foi obtido um percentual de extração de 99,7% para o cobalto, com uma relação de fases A/O igual a 2. Portanto, para tratar 1L de licor, contendo 2,0g/L de cobalto e 99g/L de níquel, seria necessário utilizar 0,5L de fase solvente, contendo 20%*m/m* de Cyanex 272, o que corresponde a uma concentração de 18%*v/v* (16,6%*m/v*). Assim, foram necessários 83g de CYANEX[®] 272 para cada litro de licor tratado, o que corresponde a $83/(2,0 \times 0,997)$, ou melhor, 41,6g de CYANEX[®] 272 por grama de cobalto extraído a partir do licor.

Comparando-se o consumo de extratante na operação de extração líquido-líquido com os resultados obtidos para o sistema MLS, para o esgotamento do licor, em 5 estágios (percentual de extração de cobalto acumulado de 99,6%), tem-se que, para tratar 1L de licor, foram necessários 0,5L de fase membrana (100mL em cada estágio), visto que a relação de fases

FE/FM/FI utilizada, em cada estágio, foi de 10/1/1. A fase membrana utilizada possuía uma concentração de 1,2% v/v (1,2% m/m), o que corresponde a aproximadamente 1,1% m/v. Foram, portanto, necessários para tratar o licor proposto neste trabalho, 5,0g/L de cobalto e 50g/L de níquel, 5,5g de CYANEX® 272, que corresponde a 1,10g desse reagente por grama de cobalto extraído ($5,5/(5,0 \times 0,996)$). Na TABELA 4.9 é mostrada a comparação entre membranas líquidas surfatantes e extração líquido-líquido.

TABELA 4.9 – Comparação entre membranas líquidas surfatantes (MLS) e extração líquido-líquido (SX).

Parâmetros	MLS	SX
Extração Co (%)	99,6	99,7
Extração Ni (%)	4,5	0,0
Carga circulante Co (%) - lavagem	0,0	31,3
Fase orgânica para 1L de licor (L)	0,5	0,5
Extratante para 1L de licor (g)	4,7	83
Massa de extratante por grama de cobalto extraído	1,1	41,6

Pelos resultados apresentados, observa-se que a quantidade de extratante utilizada no sistema MLS foi cerca de 3% da utilizada na operação de extração líquido-líquido. Para comparação, foram utilizados os resultados obtidos para o esgotamento de cobalto no licor com o sistema MLS, porque eram resultados, comparáveis com a extração líquido-líquido, disponíveis. Porém, vale ressaltar que, como foi demonstrado neste trabalho, pode-se reutilizar a fase membrana, inclusive pelos ensaios em que se realizou o esgotamento de cobalto no licor com reutilização da fase membrana, e, assim, a diferença de consumo de fase orgânica entre as duas técnicas seria ainda maior.

4.5 Ensaios para Avaliação do Uso de Infineum C9268 como Surfatante em Substituição ao ECA 4360

Nos ensaios realizados com o intuito de se avaliar a possibilidade de se utilizar o Infineum C9268 como surfatante em substituição ao ECA 4360, foram encontrados resultados muito próximos aos obtidos anteriormente para o ECA 4360, conforme mostrado pela FIGURA 4.23.

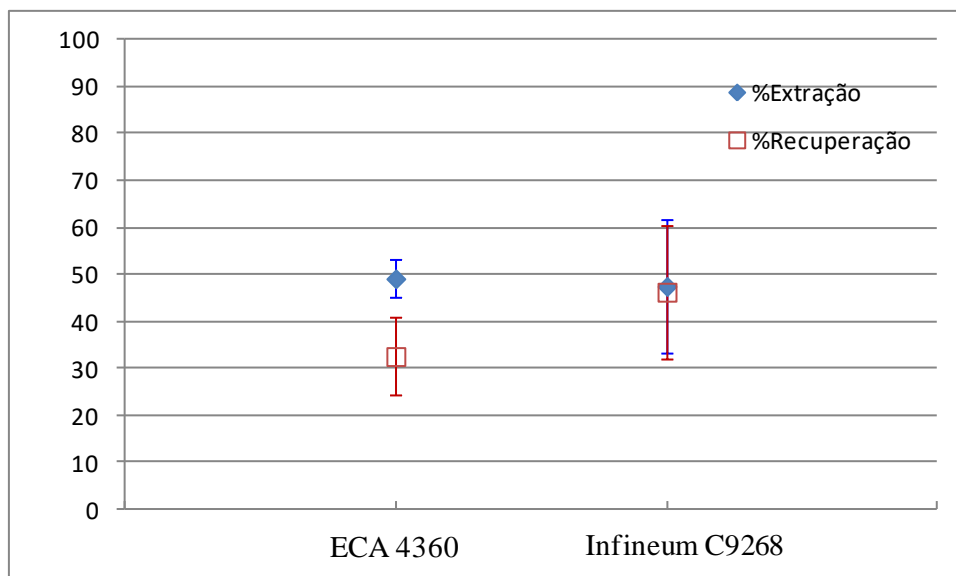


FIGURA 4.23 – Gráfico comparativo de extração e recuperação médias para o cobalto utilizando os surfatantes ECA 4360 e Infineum C9268

Pelas barras de erro, mostradas no gráfico, pode-se observar que há uma variabilidade experimental maior para os ensaios utilizando Infineum C9268, porém parece que o soluto fica menos retido quando a fase membrana contém esse surfatante ao invés do ECA 4360, mas não se sabe o motivo para tal.

Como o ECA 4360 não é mais comercializado e o Infineum C9268 é o produto atualmente comercializado que possui a composição mais próxima do ECA 4360, o confronto entre esses reagentes foi feita para que os resultados apresentados neste trabalho possam ser comparados com trabalhos futuramente realizados que utilizem o Infineum C9268 como surfatante.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do trabalho teve como objetivo principal a remoção de cobalto de um licor sintético rico em níquel, utilizando o processo de extração por membranas líquidas surfatantes e, adicionalmente, a avaliação do uso de uma rota alternativa para a separação cobalto/níquel que pudesse ser utilizada industrialmente.

Foi analisado o comportamento do sistema mediante a variação de alguns parâmetros operacionais: avaliação do tipo de controle de pH a ser utilizado, concentração de extratante, pH da fase externa, tempo de permeação, concentração de surfatante, concentração de ácido sulfúrico na fase interna e temperatura do sistema. As condições fixadas para este trabalho são apresentadas na TABELA 5.1 e as melhores condições encontradas estão mostradas na TABELA 5.2.

TABELA 5.1 – Parâmetros fixados nos ensaios realizados neste trabalho.

Parâmetros fixados	Níveis
Ni no licor (g/L)	50,0
Co no licor (g/L)	5,0
Volume FE (mL)	200
Relação de fases FE/EP	5/1
Relação de fases FM/FI	1/1
Velocidade de permeação (rpm)	205
Velocidade de emulsificação (rpm)	13.000

TABELA 5.2 – Melhores condições operacionais dos parâmetros investigados para a extração de cobalto e separação níquel/cobalto a partir de um licor sintético rico em níquel (50g/L), contendo 5,0g/L de cobalto.

Parâmetros escolhidos	Níveis
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (min)	40
H ₂ SO ₄ na FI (mol/L)	1,5
ECA 4360 na FM (%v/v)	2,0
CYANEX [®] 272 na FM (%v/v)	1,2
pH da FE	4,5
Controle do pH	Gotejamento com micropipeta de 10 a 100µL
Solução de NaOH no controle de pH	9,0mol/L

A extração em estágio único foi insuficiente para se atingir os resultados desejados, remoção completa do cobalto, porém se observou que, em 5 estágios, alimentando-se uma emulsão fresca

(fase membrana e fase interna virgens) em corrente cruzada com o licor, foi possível extrair praticamente todo o cobalto presente no licor inicial (99,6% de extração).

A operação em corrente cruzada do licor, sempre fresco, com fase membrana oriunda do estágio anterior, mostrou que, para os 3 estágios investigados, praticamente não houve perdas da capacidade de extração da fase membrana reutilizada.

Operando-se o sistema com o licor e a emulsão primária em co-corrente, uma adaptação, para uso no processo MLS, da bateria de misturadores-decantadores, comumente utilizada para a extração líquido-líquido, foi possível extrair 90% do cobalto presente na fase externa e recuperar 76% desse metal, com três estágios investigados. Pelo formato da curva obtida, que não possui um patamar, acredita-se que, com o aumento do número de estágios, a extração de cobalto também deve aumentar.

Como nos três tipos de investigação, em sistema multiestágio, realizada, os ensaios para o primeiro estágio eram efetuados em condições idênticas, pôde ser avaliada, a partir de seus resultados, a reprodutibilidade do sistema. Nesses ensaios, excetuando-se os de esgotamento do licor, foi encontrado um percentual médio de extração de cobalto de 50% e uma recuperação média de 44%.

Comparando-se os resultados para esgotamento de cobalto no licor em 5 estágios no sistema MLS, obtidos neste trabalho, com os melhores resultados de ensaios contínuos para a extração líquido-líquido (relação de fases A/O de 1/1 e concentração de CYANEX[®] 272 de 16,6% m/v) realizados pela Cytec (CYTEC, 2012), observa-se que o consumo de extratante no sistema MLS é cerca de 3% do observado para a extração líquido-líquido, para um resultado de extração praticamente equivalente (extração líquido-líquido = 99,7% e MLS = 99,5%). Vale ressaltar que tratam-se de licores distintos: o primeiro contém aproximadamente 5,0g/L de cobalto, 50g/L de níquel e 11,3g/L de sódio, e o segundo 2,0g/L de cobalto e 99g/L de níquel. Apesar dessa diferença no licor, cabe uma comparação a título de evidenciar a grande economia no inventário de reagentes de um processo para o outro.

Utilizando-se o Infineum C9268 como surfatante, no lugar do ECA 4360, foi observada que, aparentemente, não há redução na extração, porém há melhoras na recuperação do soluto.

Observa-se, com os resultados encontrados neste trabalho, que existe uma potencialidade da técnica para uso industrial na separação cobalto/níquel. Observa-se, também, que os resultados encontrados são próximos aos obtidos para a extração líquido-líquido, técnica comumente utilizada nessa separação, mas com o ganho de necessitar de um inventário orgânico menor,

associado ao fato de se ter a extração e reextração ocorrendo em equipamento único, diminuindo, com isso, o custo fixo do processo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no trabalho realizado, são as seguintes as sugestões para os próximos trabalhos envolvendo o mesmo sistema:

- Construir curvas cinéticas, para o licor investigado neste trabalho, para diferentes concentrações de extratante, de surfatante e de ácido sulfúrico na fase interna;
- Estudar diferentes soluções tampão para se utilizar no controle de pH e em diferentes concentrações em relação à que foi aqui empregada;
- Utilizar uma bomba dosadora para a adição da solução de NaOH no controle do pH do processo;
- Utilizar um reator fechado para ampliar a faixa de temperatura estudada, evitando-se, assim, a evaporação de material;
- Estudar o processo de extração em escala piloto, utilizando colunas;
- Realizar ensaios sem a presença de sódio no meio e verificar a interferência desse metal na extração de cobalto e na seletividade do sistema;
- Utilizar outros diluentes e avaliar o efeito desse reagente no processo;
- Fazer a avaliação econômica levando em consideração o gasto de reagentes, energia, área dos reatores, capacidade de tratamento e geração de resíduos, para comparação com extração líquido-líquido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGUACIL, F. J.; ALONSO, M. Transport of cadmium from a mixture of HCl and H₃PO₄ using phosphine oxides (Cyanex 921 and Cyanex 923) as carriers: the influence of the membrane diluents (Exxsol D100 and Solvesso 100). **Hydrometallurgy**, 74, p. 195-202, 2004.

BART, Hans-Jörg. **Reactive Extraction: Heat and Mass Transfer**. Berlin: Springer, 2001.

BAYER, Vinícius. Estudo da extração de cromo hexavalente, pela Técnica de membranas líquidas surfatantes, Visando o tratamento de efluentes líquidos de Curtumes. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, outubro de 2005. 126p.

BOURGET, C; JAKOVLJEVIC, B.; NUCCIARONE, D. CYANEX 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, 77, p. 203-218, 2005.

CASTRO, Samuel Rodrigues. Recuperação de zinco de efluente do beneficiamento de caulim utilizando-se a técnica de membranas líquidas surfatantes. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, junho de 2010. 169p.

CHANG, Y. C.; LI, S. P. A study of emulsified liquid membrane treatment of phenolic waste water. **Desalination**, 47, p. 351-361, 1983.

CHIHA, M.; SAMAR, M. H.; HAMDAOUI, O. Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). **Desalination**, 194, p. 69-80, 2006.

CYTEC INDUSTRIES INC. Solvent extraction Brochures. Disponível em: <<http://www.cytec.com/specialty-chemicals/solvent-extraction-DownloadCenter.php>>. Acessado em: 24 de maio de 2012.

DEEP, A.; CORREIA, P. F. M; CARVALHO, J. M. R. Liquid-Liquid Extraction and Separation of a Macro Concentration of Fe³⁺ **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, p. 5707-5714, 2007.

DIMITROV, Krasimir; ROLLET, Veronique; SABONI, Abdellah; ALEXANDROVA, Silvia. Separation of Cobalt and Nickel by Pertraction in a Rotating Film Contactor Using Cyanex 302 as a Carrier. **Separation Science and Technology**, 40, p. 2111-2123, 2005.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Economia Mineral do Brasil – 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1461>>. Acessado em: 31 de maio de 2011.

DUANE, H. S. Comparison of emulsion with phase diagrams of the systems in which they form. In: SCHICK, M. J.; FOWKES, F. M. **Microemulsion Systems**. Marcel Dekker Inc., p. 84-85, Nova York, 1987.

GRIFFIN, WC. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, 1, p. 311-326, 1949.

HEUSCH, Rudolf. Emulsions. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

JIANHAN, Yu; SHIZHU, Wang; NIANCI, Ma; CHANGYIN, Jiang. Extraction of Zinc in an Oldshue-Rudston Column by Liquid Surfactant Membranes. **Desalination**, 62, p. 315-321, 1987.

KAGHAZCHIA, T.; KARGARIA, A.; YEGANIA, R.; Zare, A. Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. **Desalination**, 190, p. 161-171, 2006.

KATAOKA, Takeshi; NISHIKI, Tadaaki; TOMIOKA, Yoshihiro; ZHON, Yan. Numerical simulation for liquid membrane permeation of metal ions in a continuous countercurrent column. **Journal of Membrane Science**, 66, p. 27-35, 1992.

KEDARI, C. S.; PANDIT, S. S.; PARIKH, K. J.; TRIPATHI, S. C. Removal of Am²⁴¹ from aqueous nitrate solutions by liquid surfactant membrane containing 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as ion carrier. **Chemosphere**, 80, p. 433-437, 2010.

KISLIK, Vladimir S. (Ed.). Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewaters Treatment. Ed. Elsevier. Holanda, 2010.

KONZEN, Cibele. **Estudo da técnica de extração por membranas líquidas surfatantes aplicada à separação de ácido cítrico**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, fevereiro de 2000. 169p.

KRIECHBAUMER, A., MARR, R. Emulsion breaking in electrical fields. In.: SHAH, Dinesh O. (Ed.). **Macro- and Microemulsions – Theory and Applications**. American Chemical Society Symp. v. 272, p. 381-398, 1985.

KUMBASAR, R. A. Cobalt–nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier. **Separation and Purification Technology**, 68, p. 208-215, 2009.

KUMBASAR, R. A.; KASAP, S. Selective separation of nickel from cobalt in ammoniacal solutions by emulsion type liquid membranes using 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as mobile carrier. **Hydrometallurgy**, 95, p. 121-126, 2009.

KUMBASAR, R. A.; SAHIN, I. Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ). **Journal of Membrane Science**, 325, p. 712-718, 2008.

KUMBASAR, R. A.; TUTKUN, O. Separation of cobalt and nickel from acid leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier. **Desalination**, 224, p. 201-208, 2008.

LI, Norman N. **Separating hydrocarbons with liquid membranes**. United States Patent Office, US 3,410,794. Arquivada em: 14 de março de 1966. Patentado em: 12 de novembro de 1968.

LI, N. N.; CAHN, R. P.; NADEN, D.; LAI, R. W. M. Liquid membrane processes for copper extraction. **Hydrometallurgy**, 9, p. 277-305, 1983.

MELZNER, D.; TILKOWSKI, J.; MOHRMANN, A.; POPPE, W.; HALWACHS, W. and SCHIIGERL, K. Selective extraction of metals by the liquid membrane technique. **Hydrometallurgy**, 13, p. 105-123, 1984.

MORTAHEB, H. R.; AMINI, M. H.; SADEGHIAN, F.; MOKHTARANI, B.; DANESHYAR, H. Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, 160, p. 582-588, 2008.

NASCIMENTO, Lorena da Costa. Avaliação do processo de extração de fenilalanina com adogen 464 pela técnica de membranas líquidas surfatantes. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, julho de 2006. 168p.

PARK, K. H.; MOHAPATRA, D. Process for Cobalt Separation and Recovery in the Presence of Nickel from Sulphate Solutions by Cyanex 272. **METALS AND MATERIALS International**, 12, p. 441-446, 2006.

PRESTON, J. S. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I: Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems. **Hydrometallurgy**, 9, p. 115-133, 1982.

RIBEIRO JR., C. P.; COSTA, A. O. S.; LOPES, I. P. B., CAMPOS, F. F., FERREIRA A. A., SALUM, A. Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier. **Journal of Membrane Science**, 401, p. 45-54, 2004.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. **Solvent Extraction Principle and Application to Process**. New York: Elsevier Scientific Pub. Company Inc., 1984.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W.; LUCAS, H. Development of solvent extraction process for the separation of cobalt from nickel. **CIM Bulletin**, 68, p. 111–119, 1975.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W.; LUCAS, H. *Process for recovery of cobalt from ammoniacal solutions using carboxylic acid*. US Patent 3,718,458, 1969. International Solvent Extraction Conference (ISEC 1971), Holanda.

SALUM, Adriane. Estudo da permeação de cobalto e da separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com CYANEX 272, pela técnica de membranas líquidas surfatantes. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, maio de 1998. 258p.

SALUM, Adriane; KONZEN, Cibele. **Extração líquido-líquido**. Apostila. Belo Horizonte, 2009.

SARANGI, K.; REDDY, B. R.; DAS, R. P. Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. **Hydrometallurgy**, 52, p. 253-265, 1999.

SCHLOSSER, S. Pertraction through liquid and polymeric membranes. In: BELAFI-BAKO, K.; GUBICZA, L.; MULDER, M. (Eds.). **Integration of Membrane Processes into Bioconversions**. Anais da 16^a Escola de Verão da Sociedade Europeia de Membranas, Veszprem, Hungria, Agosto de 1999. Nova York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. p. 73-100.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER F. James; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^a Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SNEDDON, Joseph. Atomic Absorption Spectrometry. In: SETTLE, Frank (Ed.). **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey: Prentice-Hall, 1997. Cap. 20, p. 373-393.

SOLE, Kathryn C.; HISKEY, J. Brent. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants. **Hydrometallurgy**, 30, p. 345-365, 1992.

STRZELBICKI, J.; CHAREWICZ, W. The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions. **Hydrometallurgy**, 5, p. 243-254, 1980.

TAIT, B. K. Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, 32, p. 365-372, 1993.

TRINDADE, Mauro Campos. **Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente de soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surfatantes**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2002.

WANG, C. C.; BUNGE, A. L. Multisolute extraction of organic acids by emulsion liquid membranes. II. Continuous flow experiments and models. **Journal of Membrane Science**, 53, p. 105-126, 1990.

YANG, L.; ZHANG, Z.; GUOA, Y.; GAOA, X.; TAKEUCHI, H. Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier. **Separation and Purification Technology**, 47, p. 88-94, 2005.

APÊNDICES

A BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO

O Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) é uma propriedade característica de cada tensoativo. Ele foi introduzido por GRIFFIN (1949) para selecionar o tensoativo adequado para determinadas aplicações, tais como: flotação, emulsão, etc. Devido ao sistema desenvolvido por GRIFFIN (1949), a seleção do tensoativo (ou mistura de tensoativos) mais adequado(a) para cada tipo de emulsão, ou seja, água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) tornou-se mais simples e racional.

O BHL constitui-se de uma escala que vai de 0 a 20. As substâncias são classificadas, nessa escala, segundo o percentual, em massa, de grupos hidrofílicos presentes na molécula do tensoativo dividido por 5, assim, o valor zero representa uma substância puramente lipofílica e o 20 representa uma substância puramente hidrofílica. Na TABELA A.1, são mostradas as principais divisões funcionais feitas para diferentes emulsificadores segundo o BHL.

TABELA A.1 – Principais divisões na escala do BHL.

Classe	BHL
Emulsionantes hidrófilo/lipófilo (emulsões A/O)	3 a 6
Umidificantes	7 a 9
Antiespumantes	< 8 (principalmente entre 1,5 e 8)
Emulsionantes lipófilo/hidrófilo (emulsões O/A)	8 a 18
Detergentes	13 a 15
Solubilizantes	15 a 18

Para estabelecer o valor de BHL, GRIFFIN (1949) e DUANE (1987) desenvolveram relações empíricas baseadas na atividade e nas contribuições de grupos, porém estas não foram estudadas nem utilizadas neste trabalho.

Na TABELA A.2 são apresentados alguns exemplos de surfatantes e seus valores de BHL.

TABELA A.2 – Exemplos de surfatantes, seus nomes e BHL correspondentes.

Surfatante	Nome	BHL
ECA 4360	n-oligo(etilenoimina)succinimida-poliisobutileno	3
SPAN [®] 80	Sorbitano éster de ácidos graxos	4
IGEPAL [®] CA-520	Isooctilfenil éter polioxietileno	10
TWEEN [®] 60	Sorbitano polietileno glicol	14,9

B CÁLCULOS DAS VARIÁVEIS-RESPOSTA DO ESTUDO DE ESGOTAMENTO DE COBALTO PRESENTE NO LICOR

Neste trabalho, foram realizados ensaios multiestágios de esgotamento de cobalto presente no licor de duas formas: mantendo-se a velocidade de agitação na permeação em um nível fixo (205rpm) e reduzindo essa velocidade de estágio para estágio, em função da diminuição do volume total das fases utilizado nos ensaios. Para ambos os casos, foram investigados 6 ensaios, em que emulsão fresca (fases interna e membrana sempre novas) era alimentada em corrente cruzada com o licor.

Para cada ensaio, foram calculados os valores dos percentuais de extração e de recuperação, conforme as EQUAÇÕES (B.1) e (B.2), em que M representa o íon metálico (cobalto ou níquel) para o qual se deseja calcular os percentuais e [M] a sua concentração em uma determinada fase.

$$\begin{aligned} \% \text{ Extração} = \% E &= \left(1 - \frac{(m_{FE}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \\ &= \left(1 - \frac{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$$\% \text{ Recuperação} = \% R = \left(\frac{(m_{FI}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{(V_{FI}[M]_{FI})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{B.2})$$

Os resultados encontrados, por ensaio, para os experimentos sem e com ajuste da velocidade de agitação de estágio para estágio, são mostrados, respectivamente nas TABELA B.1 e TABELA B.2.

TABELA B.1 – Resultados para os percentuais de extração e recuperação obtidos nos experimentos visando ao esgotamento de cobalto do licor *sem* ajuste da velocidade de agitação.

Estágio	%Extração por ensaio		%Recuperação por ensaio	
	Ni	Co	Ni	Co
1	0,04	16,9	0,00	10,6
2	0,00	57,9	0,00	57,0
3	1,52	79,4	0,26	66,9
4	2,70	78,3	0,52	58,8
5	0,00	73,0	0,25	43,6
6	5,35	56,9	0,29	25,4

TABELA B.2 – Resultados para os percentuais de extração e recuperação obtidos nos experimentos visando ao esgotamento de cobalto *com* ajuste da velocidade entre os estágios.

Estágio	%Extração por ensaio		%Recuperação por ensaio	
	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>
1	2,40	32,9	0,15	24,5
2	1,09	47,3	0,12	37,9
3	1,36	49,4	0,13	38,3
4	1,32	24,6	0,15	14,8
5	0,16	70,0	0,15	50,1
6	1,43	55,6	0,10	29,3

A partir de um volume inicial de um litro de FE, dos percentuais de extração e recuperação e da concentração inicial de níquel e cobalto na FE, foi efetuado o balanço de massa do processo. Para o cálculo do balanço de massa foram utilizadas as EQUAÇÕES (B.3) a (B.6) Seguem as equações utilizadas nesse cálculo, em que *i* representa o estágio ao qual se refere o cálculo.

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i = (1 - \%E_i)[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{B.3})$$

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FI}}]_i = (\%R_i)[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{B.4})$$

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FM}}]_i = [\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i - [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i - [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FI}}]_i \quad (\text{B.5})$$

$$[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_{i+1} = [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{B.6})$$

Os valores encontrados para o balanço de massa estão mostrados na TABELA B.3.

TABELA B.3 – Balanço de massa para o cobalto e para o níquel, em gramas.

Etapa	Situação	Fase	Sem ajuste de velocidade		Com ajuste de velocidade	
			Co	Ni	Co	Ni
<i>Concentração (g/L)</i>		FE inicial	4,737	52,002	5,061	53,503
1	<i>Entrada</i>	FE	4,737	52,002	5,061	53,503
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Saída</i>	FE	3,938	51,984	3,397	52,218
		FM	0,299	0,019	0,426	1,207
		FI	0,500	0,000	1,239	0,078
2	<i>Entrada</i>	FE	3,938	51,984	3,397	52,218
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Saída</i>	FE	1,658	51,984	1,789	51,647
		FM	0,035	0,000	0,322	0,507
		FI	2,245	0,000	1,286	0,064
3	<i>Entrada</i>	FE	1,658	51,984	1,789	51,647
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Saída</i>	FE	0,341	51,196	0,906	50,945
		FM	0,208	0,652	0,198	0,636
		FI	1,109	0,136	0,685	0,066
4	<i>Entrada</i>	FE	0,341	51,196	0,906	50,945
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Saída</i>	FE	0,074	49,811	0,683	50,270
		FM	0,066	1,117	0,089	0,596
		FI	0,201	0,267	0,134	0,079
5	<i>Entrada</i>	FE	0,074	49,811	0,683	50,270
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Saída</i>	FE	0,020	49,562	0,205	50,191
		FM	0,022	0,123	0,136	0,001
		FI	0,032	0,126	0,342	0,077
6	<i>Entrada</i>	FE	0,020	49,562	0,205	50,191
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>Saída</i>	FE	0,009	46,911	0,091	49,472
		FM	0,006	2,507	0,054	0,667
		FI	0,005	0,145	0,060	0,052

A partir das massas apresentadas, foram calculados os percentuais de extração e de recuperação, utilizando-se a massa da fase externa do estágio 1 em todos os cálculos, utilizando as EQUAÇÕES (B.7) e (B.8).

$$\% E_i = \left(\frac{(m_{FE}^M)_{inicial_i} - (m_{FE}^M)_{final_i}}{(m_{FE}^M)_{inicial_1}} \right) \cdot 100 \quad (B.7)$$

$$\% R_i = \left(\frac{(m_{FI}^M)_{final_i}}{(m_{FE}^M)_{inicial_1}} \right) \cdot 100 \quad (B.8)$$

Os percentuais estão apresentados na TABELA B.4, para os experimentos sem ajuste da velocidade de estágio para estágio, e na TABELA B.5, para o caso em que o ajuste foi feito. Nessas tabelas, também estão apresentados os percentuais acumulados.

TABELA B.4 – Percentuais de extração e recuperação por estágio e acumulado, para cobalto e para o níquel, para os experimentos sem ajuste de velocidade de agitação.

Etapa	% Extração por estágio		% Recuperação por estágio		% Extração acumulado		% Recuperação acumulado	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	16,9	0,0	10,6	0,0	16,9	0,0	10,6	0,0
2	48,1	0,0	47,4	0,0	65,0	0,0	57,9	0,0
3	27,8	1,5	23,4	0,3	92,8	1,6	81,4	0,3
4	5,6	2,7	4,2	0,5	98,4	4,2	85,6	0,8
5	1,1	0,5	0,7	0,2	99,6	4,7	86,3	1,0
6	0,2	5,1	0,1	0,3	99,8	9,8	86,4	1,3

TABELA B.5 – Percentuais de extração e recuperação por estágio e acumulado, para cobalto e para o níquel, para os experimentos com ajuste de velocidade de estágio para estágio.

Etapa	% Extração por estágio		% Recuperação por estágio		% Extração acumulado		% Recuperação acumulado	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	32,9	2,4	24,5	0,1	32,9	2,4	24,5	0,1
2	31,8	1,1	25,4	0,1	64,7	3,5	49,9	0,3
3	17,4	1,3	13,5	0,1	82,1	4,8	63,4	0,4
4	4,4	1,3	2,6	0,1	86,5	6,0	66,1	0,5
5	9,5	0,1	6,8	0,1	96,0	6,2	72,8	0,7
6	2,2	1,3	1,2	0,1	98,2	7,5	74,0	0,8

Os dados mostrados nas TABELA B.4 e TABELA B.5 são apresentados nas FIGURA 4.12 a FIGURA 4.17.

C CÁLCULOS DAS VARIÁVEIS-RESPOSTA PARA REUTILIZAÇÃO DA FASE MEMBRANA

Foi avaliada a capacidade de extração da fase membrana, quando esta era reutilizada, segundo dois procedimentos distintos: com e sem *make up*. Para ambos os casos, foram investigados 3 estágios, ou seja, a fase membrana foi reutilizada 2 vezes.

Para cada estágio, foi necessário realizar um número diferente de ensaios, de forma que se dispusesse de uma quantidade de fase membrana suficiente para a realização dos ensaios do estágio seguinte. Na TABELA C.1, é mostrada a quantidade de ensaios necessários para a realização de cada estágio, para os dois tipos procedimentos empregados.

TABELA C.1 – Quantidade de ensaios necessários para a realização de cada estágio, para os procedimentos com e sem *make up* da fase membrana, visando à sua reutilização na etapa de permeação.

Estágio	Quantidade de ensaios necessários para a realização do estágio	
	Sem <i>make up</i>	Com <i>make up</i>
1 (fase membrana nova)	12	5
2 (fase membrana reutilizada)	6	5
3 (fase membrana reutilizada)	2	3

Para cada ensaio, foram calculados os valores dos percentuais de extração e de recuperação, conforme as EQUAÇÕES (C.1) e (C.2), respectivamente, em que M representa o íon metálico (cobalto ou níquel) para o qual se deseja calcular os percentuais e [M] a sua concentração em uma determinada fase.

$$\begin{aligned} \% \text{ Extração} = \% E &= \left(1 - \frac{(m_{FE}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \\ &= \left(1 - \frac{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (C.1)$$

$$\% \text{ Recuperação} = \% R = \left(\frac{(m_{FI}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{(V_{FI}[M]_{FI})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (C.2)$$

Os resultados encontrados, por ensaio, para cada um dos estágios, para os experimentos sem e com *make up*, são mostrados, respectivamente nas TABELA C.2 e TABELA C.3.

TABELA C.2 – Resultados para os percentuais de extração e de recuperação, para o níquel e o cobalto, nos experimentos com reutilização da fase membrana sem *make up* dessa fase.

Estágio	Ensaio	%Extração por ensaio		%Recuperação por ensaio	
		Ni	Co	Ni	Co
1	1	0,6	40,3	0,3	38,4
	2	0,4	55,2	0,2	53,7
	3	0,5	54,3	0,2	50,8
	4	0,4	48,0	0,1	45,6
	5	0,4	58,1	0,2	55,4
	6	0,6	39,6	0,2	36,9
	7	0,4	36,7	0,1	33,7
	8	0,3	39,9	0,1	34,1
	9	0,5	59,6	0,2	56,2
	10	0,5	60,3	0,2	58,3
	11	0,4	62,1	0,2	59,0
	12	0,5	54,4	0,1	51,2
2	1	0,5	41,3	0,1	38,9
	2	0,6	36,5	0,1	31,0
	3	0,6	53,3	0,2	45,1
	4	0,7	63,5	0,4	55,3
	5	0,5	40,2	0,2	37,6
	6	0,4	58,3	0,1	51,1
3	1	0,8	56,3	0,3	48,5
	2	0,7	54,3	0,3	46,9

TABELA C.3 – Resultados para os percentuais de extração e de recuperação, para o níquel e o cobalto, nos experimentos com reutilização da fase membrana com *make up* dessa fase.

Estágio	Ensaio	%Extração por ensaio		%Recuperação por ensaio	
		Ni	Co	Ni	Co
1	1	0,4	37,9	0,1	28,7
	2	0,2	49,5	0,1	40,5
	3	0,3	56,4	0,1	46,0
	4	0,2	55,0	0,1	52,7
	5	0,3	48,3	0,1	36,7
2	1	0,1	28,6	0,1	24,1
	2	0,1	52,5	0,1	47,3
	3	0,5	65,0	0,3	64,3
	4	0,1	37,2	0,1	35,4
	5	0,1	38,3	0,1	34,2
3	1	0,4	55,6	0,1	47,0
	2	0,5	58,2	0,2	59,6
	3	0,3	51,7	0,2	48,7

A partir dos resultados encontrados dos percentuais de extração e de recuperação, foram calculados os valores médios dessas variáveis-resposta para cada estágio. Os resultados estão apresentados nas TABELA C.4 e TABELA C.5, para os experimentos sem e com *make up* da fase membrana, respectivamente.

TABELA C.4 – Percentuais de extração e recuperação médios, para o níquel e o cobalto, nos experimentos com reutilização da fase membrana sem *make up* dessa fase.

Estágio	Número de ensaios	%Extração (média dos ensaios)		%Recuperação (média dos ensaios)	
		Ni	Co	Ni	Co
1	12	0,5	50,7	0,2	47,8
2	6	0,6	48,9	0,2	43,2
3	2	0,8	55,3	0,3	47,7

TABELA C.5 – Percentuais de extração e recuperação médios, para o níquel e o cobalto, nos experimentos com reutilização da fase membrana com *make up* dessa fase.

Estágio	Número de ensaios	%Extração (média dos ensaios)		%Recuperação (média dos ensaios)	
		Ni	Co	Ni	Co
1	5	0,3	49,4	0,1	40,9
2	5	0,2	44,3	0,1	41,1
3	3	0,4	55,2	0,2	51,8

A partir de um volume inicial de um litro de fase externa, dos percentuais médios de extração e de recuperação e da concentração inicial de níquel e de cobalto na FE, foi efetuado o balanço de massa do processo. Foram utilizadas as EQUAÇÕES (C.3) a (C.7) nesse cálculo, em que *i* representa o estágio ao qual se refere o cálculo.

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i = (1 - \%E_i)[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{C.3})$$

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FI}}]_i = (\%R_i)[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{C.4})$$

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FM}}]_i = [\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i + [\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FM}}]_i - [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i - [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FI}}]_i \quad (\text{C.5})$$

$$[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FM}}]_{i+1} = +[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FM}}]_i \quad (\text{C.6})$$

$$[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_{i+1} = [\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_1 \quad (\text{C.7})$$

Os valores encontrados para o balanço de massa estão mostrados na TABELA C.6.

TABELA C.6 – Balanço de massa para o cobalto e para o níquel (em gramas).

Estágio	Situação	Fase	Sem <i>make up</i>		Com <i>make up</i>		
			<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	
<i>Concentração (g/L)</i>			FE inicial	4,737	52,002	4,737	52,002
1	<i>Entrada</i>	FE	4,737	52,002	4,737	52,002	
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000	
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	
	<i>Saída</i>	FE	2,337	51,742	2,398	51,846	
		FM	0,138	0,180	0,402	0,119	
		FI	2,263	0,080	1,937	0,037	
2	<i>Entrada</i>	FE	4,737	52,002	4,737	52,002	
		FM	0,138	0,180	0,402	0,119	
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	
	<i>Saída</i>	FE	2,421	51,690	2,638	51,898	
		FM	0,405	0,375	0,556	0,146	
		FI	2,049	0,117	1,946	0,078	
3	<i>Entrada</i>	FE	4,737	52,002	4,737	52,002	
		FM	0,405	0,375	0,556	0,146	
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	
	<i>Saída</i>	FE	2,118	51,586	2,123	51,794	
		FM	0,766	0,661	0,717	0,265	
		FI	2,259	0,130	2,454	0,089	

D CÁLCULOS DAS VARIÁVEIS-RESPOSTA DO SISTEMA SIMULANDO UMA BATERIA DE MISTURADORES-DECANTADORES ADAPTADO PARA MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES (ESGOTAMENTO DO LICOR JUNTAMENTE COM REUTILIZAÇÃO DA FASE MEMBRANA)

Nos ensaios realizados envolvendo o esgotamento do licor concomitantemente com a reutilização da fase membrana para uma bateria de misturadores-decantadores, adaptada para o sistema de membranas líquidas surfatantes, foram realizados três estágios de extração. Para cada estágio, foram feitos cinco experimentos. Devido ao fato de ser necessária a remoção de uma pequena alíquota para determinação dos metais, a quantidade de material disponível para ser utilizada em cada estágio subsequente era menor do que a utilizada no estágio anterior. A relação de fases (FE/FM/FI) era mantida nos diferentes estágios e era de 10/1/1.

Para cada ensaio, foram calculados os valores dos percentuais de extração e de recuperação, conforme as EQUAÇÕES (D.1) e (D.2), respectivamente, em que M representa o íon metálico (cobalto ou níquel) para o qual se deseja calcular os percentuais e [M] a sua concentração em uma determinada fase.

$$\begin{aligned} \% \text{ Extração} = \% E &= \left(1 - \frac{(m_{FE}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \\ &= \left(1 - \frac{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

$$\% \text{ Recuperação} = \% R = \left(\frac{(m_{FI}^M)_{\text{final}}}{(m_{FE}^M)_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{(V_{FI}[M]_{FI})_{\text{final}}}{(V_{FE}[M]_{FE})_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{D.2})$$

Os percentuais de extração e de recuperação, encontrados por ensaio, podem ser visualizados na TABELA D.1. Vale ressaltar que os cálculos são para cada experimento, ou seja, as massas iniciais da fase externa utilizadas correspondem àquelas que foram adicionadas ao reator no início de cada experimento. A não inclusão das quantidades mássicas presentes na fase membrana nesses cálculos foi intencional, de modo a facilitar o cálculo das extrações e recuperações globais, que são os dados de importância para a avaliação desse conjunto de experimentos.

TABELA D.1 – Resultados para os percentuais de extração e de recuperação obtidos nos experimentos utilizando a simulação de misturadores-decantadores, em bancada, adaptados para membranas líquidas surfatantes.

Estágio	Experimento	%Extração por ensaio		%Recuperação por ensaio	
		Ni	Co	Ni	Co
1	1	3,9	47,5	0,1	27,6
	2	0,0	47,3	0,0	27,6
	3	0,3	55,0	0,1	42,7
	4	0,0	44,2	0,0	27,3
	5	0,0	51,7	0,0	37,7
2	1	2,2	45,6	0,1	45,2
	2	3,0	40,4	0,1	38,7
	3	6,3	48,8	0,2	47,2
	4	0,0	63,3	0,1	69,6
	5	2,0	61,8	0,2	63,7
3	1	0,6	57,5	0,1	63,5
	2	3,1	55,2	0,2	59,3
	3	3,9	63,6	0,2	72,0
	4	4,2	80,9	0,3	93,8
	5	1,9	45,1	0,2	50,2

Deseja-se saber, com esses ensaios, a quantidade total removida dos metais inicialmente presentes no licor. Dessa forma, fez-se um balanço de massa adotando-se as concentrações de entrada determinadas pelas análises químicas e os percentuais de extração e recuperação calculados por experimento. Pela análise química, o licor continha 57,4g/L de níquel e 5,48g/L de cobalto. Supondo um volume de 1,0L de licor a ser tratado (o que corresponde a um volume de 200mL para cada experimento, visto que foram realizados 5 ensaios por estágio), e que as fases membranas e interna estavam isentas dos solutos no primeiro estágio, as massas alimentadas, por cada experimento do primeiro estágio, foram 11,49g de níquel e 1,096g de cobalto, respectivamente (vide TABELA D.2 e TABELA D.3).

As massas em cada fase, ao final de cada estágio, foram calculadas, para cada experimento, com as EQUAÇÕES (D.3) a (D.6).

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i = (1 - \%E_i)[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{D.3})$$

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FI}}]_i = (\%R_i)[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{D.4})$$

$$[\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FM}}]_i = [\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_i - [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i - [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FI}}]_i \quad (\text{D.5})$$

$$[\text{massa}_{\text{inicial}}^{\text{FE}}]_{i+1} = [\text{massa}_{\text{final}}^{\text{FE}}]_i \quad (\text{D.6})$$

Ao final de cada etapa, era calculada a soma das massas de cada fase. O total obtido era dividido por cinco devido ao fato de serem cinco os experimentos do estágio seguinte. Todas as massas, de cada experimento e de cada estágio, podem ser visualizadas nas TABELA D.2 e TABELA D.3. Outra alternativa para se realizar os balanços de massa, seria utilizar as concentrações determinadas pelas análises químicas, porém, para tal, os volumes de cada fase precisariam ter sido determinados com exatidão, o que não ocorreu, visto que são várias as alterações de volume, separação de fases imperfeita, inchamento, perdas no manuseio, entre outras. Especificamente, com relação à fase interna, pequenas variações de volume em decorrência das pequenas quantidades utilizadas dessa fase implicam grandes erros.

TABELA D.2 – Balanço de massa para o cobalto (em gramas).

Estágio	Situação	Fase	Ensaio					Total
			1	2	3	4	5	
1	Entrada	FE	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	5,481
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Saída	FE	0,576	0,578	0,494	0,612	0,530	2,789
		FM	0,218	0,216	0,134	0,186	0,153	0,907
		FI	0,302	0,302	0,468	0,299	0,413	1,785
2	Entrada	FE	0,558	0,558	0,558	0,558	0,558	2,789
		FM	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181	0,907
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Saída	FE	0,303	0,332	0,285	0,205	0,213	1,338
		FM	0,184	0,191	0,191	0,146	0,171	0,883
		FI	0,252	0,216	0,263	0,388	0,355	1,475
3	Entrada	FE	0,268	0,268	0,268	0,268	0,268	1,338
		FM	0,177	0,177	0,177	0,177	0,177	0,883
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Saída	FE	0,114	0,120	0,097	0,051	0,147	0,529
		FM	0,160	0,166	0,154	0,142	0,163	0,785
		FI	0,170	0,159	0,193	0,251	0,134	0,907

TABELA D.3 – Balanço de massa para o níquel (em gramas).

Estágio	Situação	Fase	Ensaio					Total
			1	2	3	4	5	
1	Entrada	FE	11,491	11,491	11,491	11,491	11,491	57,455
		FM	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Saída	FE	11,049	11,491	11,462	11,491	11,491	56,984
		FM	0,430	0,000	0,013	0,000	0,000	0,443
		FI	0,013	0,000	0,016	0,000	0,000	0,029
2	Entrada	FE	11,397	11,397	11,397	11,397	11,397	56,984
		FM	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,443
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Saída	FE	11,150	11,058	10,674	11,397	11,173	55,452
		FM	0,321	0,417	0,791	0,089	0,292	1,909
		FI	0,014	0,010	0,020	0,016	0,021	0,081
3	Entrada	FE	11,090	11,090	11,090	11,090	11,090	55,452
		FM	0,382	0,382	0,382	0,382	0,382	1,909
		FI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	Saída	FE	11,018	10,745	10,662	10,630	10,879	53,934
		FM	0,440	0,710	0,793	0,809	0,574	3,327
		FI	0,013	0,018	0,017	0,033	0,020	0,101

A partir das massas obtidas pelo balanço de massa, apresentadas nas TABELA D.2 e TABELA D.3, foram calculados os percentuais médios e os percentuais totais, por estágio, de extração e de recuperação de cobalto e de níquel. Esses percentuais estão apresentados na TABELA D.4. Ressalta-se que os percentuais para um dado estágio foram calculados em termos das massas que entram nesse estágio, a partir da fase externa, não contabilizando a massa que entra a partir da fase membrana (especificamente nos estágios 2 e 3), pelos motivos anteriormente apresentados. Naturalmente, com uma fase membrana não carregada, não é possível encontrar um percentual de recuperação maior do que o de extração, pois não é possível se ter uma passagem de massa para a fase interna maior do que a quantidade removida da fase externa. Mas da forma aqui calculada, por estágio, é possível encontrar um percentual de recuperação maior que o de extração, e facilmente pelos resultados obtidos é possível identificar se a quantidade de material na fase membrana aumenta ou diminui a cada estágio.

TABELA D.4 – Percentuais de extração e recuperação médios por estágio e totais, para o cobalto e para o níquel.

Estágio	% Extração por estágio		% Recuperação por estágio		% Extração total		% Recuperação total	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	49,1	0,8	32,6	0,1	49,1	0,8	32,6	0,1
2	52,0	2,7	52,9	0,1	75,6	3,5	59,5	0,2
3	60,5	2,7	67,8	0,2	90,3	6,1	76,0	0,4

A partir dos resultados apresentados na TABELA D.4, foram construídos os gráficos apresentados no item 4.3.3 (FIGURA 4.20 e FIGURA 4.21).

E DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA USO DA TÉCNICA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Os ensaios de extração por solvente foram realizados com o intuito de fazer uma comparação entre essa técnica e a de membranas líquidas surfatantes. Inicialmente, foram realizados ensaios para definição das melhores condições operacionais dos principais parâmetros do processo, que podem ser visualizados na TABELA E.1.

TABELA E.1 – Níveis utilizados para as variáveis estudadas utilizando técnica de extração líquido-líquido.

Variável	Níveis
Temperatura (°C)	27; 40; 60
pH	4,5; 5,0; 5,5
Concentração de extratante (%m/v)	12; 15; 20
Relação de fases A/O (v/v)	1/1; 2/1; 3/1

Para tal, foi preparada uma solução inicial contendo aproximadamente 50 g/L de Ni, 5,0 g/L de Co e 11,3 g/L de sódio (licor), com o pH ajustado de acordo com o ensaio. Os experimentos foram realizados, colocando-se em contato, dependendo do ensaio, 50 mL, 100 ou 150 mL de solução aquosa (licor) com 50 mL de solvente, conforme a relação A/O utilizada, durante 10 minutos, sob agitação magnética. Na preparação do solvente, foram utilizadas diferentes concentrações de extratante, 12; 15 e 20% m/v de Cyanex[®] 272, com 5, 7 e 10% m/v de tridecanol (modificador), respectivamente, e o volume foi completado com Escaid[™] 110 (diluyente). Para manter o pH da fase aquosa durante a execução dos experimentos, foi utilizada uma solução de NaOH 1,0 mol/L. Todas essas variáveis, foram avaliadas em diferentes temperaturas: 27, 40 e 60°C. Os resultados encontram-se na TABELA E.2.

TABELA E.2 – resultados encontrados para as diferentes condições.

	pH	Relação de fases A/O	Concentração de Extratante (Cyanex 272)															
			12 % m/v 0,35 mol/L					15 % m/v 0,44 mol/L					20 % m/v 0,59 mol/L					
			E (Co) %	E (Ni) %	D (Co)	D (Ni)	$\beta_{Co/Ni}$	E (Co) %	E (Ni) %	D (Co)	D (Ni)	$\beta_{Co/Ni}$	E (Co) %	E (Ni) %	D (Co)	D (Ni)	$\beta_{Co/Ni}$	
Temperatura °C	27	4,5	1	17,61	0,33	0,22	0,003	64,1	26,02	0,19	0,37	0,002	180,6	35,16	0,94	0,58	0,010	57,1
			2	12,97	0,18	0,30	0,004	84,9	17,81	0,69	0,45	0,014	31,0	24,49	2,47	0,69	0,054	12,8
			3	7,90	0,06	0,27	0,002	146,3	11,54	0,15	0,41	0,005	87,8	15,71	0,06	0,59	0,002	317,9
	5	1	55,62	1,33	1,39	0,015	93,3	70,19	1,90	2,64	0,022	121,6	73,23	0,07	3,15	0,001	3926,2	
		2	38,82	0,07	1,35	0,002	874,1	48,60	0,32	2,03	0,007	298,0	55,94	1,40	2,72	0,030	89,7	
		3	26,94	0,05	1,19	0,002	756,8	32,54	0,22	1,56	0,007	219,2	40,67	0,10	2,27	0,003	682,2	
	5,5	1	87,14	3,10	7,95	0,038	211,7	90,03	4,27	10,88	0,054	202,4	94,66	13,79	21,25	0,192	110,7	
		2	63,49	2,78	3,76	0,062	60,8	72,79	3,79	6,01	0,088	67,9	87,64	9,72	15,60	0,237	65,9	
		3	42,95	0,14	2,52	0,005	553,0	53,59	0,07	4,08	0,003	1557,4	62,08	0,66	5,57	0,023	247,0	
	40	4,5	1	62,66	3,59	1,76	0,039	45,1	79,29	3,29	4,25	0,038	112,4	86,58	0,23	7,35	0,003	2781,3
			2	30,90	0,63	0,94	0,013	70,4	33,36	1,52	1,05	0,033	32,4	57,42	3,18	2,89	0,070	41,1
			3	22,26	0,01	0,91	0,000	2379,0	30,27	0,01	1,43	0,000	3608,5	35,60	0,00	1,79	0,000	13354,2
5		1	83,52	0,23	5,69	0,003	2179,2	94,87	0,03	21,26	0,000	57898,2	94,90	3,46	22,02	0,042	519,5	
		2	63,96	0,11	3,84	0,002	1688,0	76,65	0,02	7,37	0,001	14652,4	74,72	0,39	6,57	0,009	757,3	
		3	36,22	0,01	1,83	0,000	4719,0	45,14	0,00	2,78	0,000	709027,6	54,05	0,00	3,99	0,000	54494,6	
5,5		1	93,52	3,59	17,30	0,045	388,3	96,69	5,71	35,82	0,074	482,8	98,13	12,45	64,27	0,174	369,1	
		2	75,22	3,18	6,81	0,074	92,4	90,20	5,10	20,25	0,118	171,4	94,78	6,62	41,49	0,162	256,0	
		3	54,70	0,02	4,13	0,001	4838,2	61,57	0,46	5,43	0,016	347,1	77,80	0,63	11,91	0,021	556,4	
60	4,5	1	82,22	4,28	5,06	0,049	103,5	85,91	10,58	6,53	0,127	51,5	91,96	1,65	12,75	0,019	682,5	
		2	51,77	3,50	2,30	0,078	29,6	55,98	1,17	2,76	0,026	107,3	64,63	0,02	4,00	0,000	11628,6	
		3	34,90	0,54	1,71	0,017	98,5	37,44	0,38	1,95	0,012	158,2	54,58	0,01	4,01	0,000	16609,7	
	5	1	96,37	2,84	29,89	0,033	908,3	95,95	7,49	26,62	0,091	292,9	96,40	4,12	30,81	0,049	623,7	
		2	61,87	2,22	3,55	0,050	71,5	86,17	3,33	13,73	0,076	181,0	93,05	2,69	30,39	0,063	485,3	
		3	47,26	0,50	2,95	0,017	176,9	65,80	4,45	6,13	0,148	41,3	70,46	0,38	7,89	0,013	621,5	
	5,5	1	99,44	10,17	222,01	0,142	1568,8	99,35	5,54	193,33	0,075	2594,0	99,62	14,91	345,72	0,228	1514,8	
		2	82,15	4,38	10,33	0,103	100,5	94,14	5,60	35,73	0,132	271,0	97,66	5,33	96,67	0,130	742,7	
		3	58,30	0,06	4,68	0,002	2334,2	69,91	0,08	7,97	0,003	2937,0	87,41	0,58	24,08	0,020	1197,3	

Com base nos resultados anteriormente apresentados, foram escolhidas com condições para a realização dos ensaios de extração: temperatura de 50°C, relação de fases A/O = 1/1, pH = 5,0 e concentração de extratante = 12% m/v. A escolha da relação A/O igual a 1/1, em comparação às relações A/O igual a 2 e 3, se justifica visto que ela forneceu as maiores extrações de cobalto para todas as condições estudadas. O pH de 4,5 levou a uma menor extração de cobalto. Com o aumento do pH, houve um aumento nessa extração, como era de se esperar, no entanto, em pH elevado, se houver cálcio presente, sua extração é favorecida. Além disso, o níquel pode ser mais extraído em pH mais elevado. Portanto, optou-se pelo pH 5,0.

Quanto à temperatura, descartou-se a temperatura de 27°C devido às baixas extrações de cobalto obtidas para todos os valores de pH, associadas a baixos fatores de separação. No tocante à escolha entre 40 e 60°C, verifica-se, que se por um lado o aumento da temperatura leva a um aumento na extração de cobalto, por outro também ocorre um aumento na extração de níquel. Mas o maior problema a 60°C está associado a perdas do solvente por evaporação. Dessa forma, escolheu-se trabalhar com a temperatura de 50°C.

Com relação à concentração de extratante, o objetivo é se ter uma elevada extração de cobalto, com um baixo consumo de reagente. Além disso, concentrações mais elevadas de extratante para uma fase aquosa como a que se apresenta neste trabalho levam a um aumento de viscosidade do meio. Portanto, quando concentrações mais elevadas não implicam uma melhoria substancial na extração de cobalto, opta-se por trabalhar com uma concentração mais baixa de extratante, no caso, 12% m/v de Cyanex[®] 272. As condições escolhidas são as mesmas sugeridas no catálogo da Cytec Industries (CYTEC, 2008).

F CÁLCULO DA TÉCNICA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO SISTEMA CONTÍNUO

Com as condições escolhidas ($T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,0$; $[\text{CYANEX}^{\text{®}}272]=12\%\text{m/v}$; $A/O=1/1$ e $t=5\text{min}$) foram realizados ensaios de bancada para a montagem da isoterma de equilíbrio. Os ensaios consistiram em ensaios descontínuos utilizando a metodologia de carregamento da fase orgânica e exaurimento da fase aquosa. Primeiramente foi realizado o exaurimento da fase aquosa, em que a fase aquosa foi colocada diversas vezes em contato com uma fase orgânica fresca, gerando concentrações cada vez mais baixas nas duas fases. Seguidamente, foi realizado o carregamento da fase orgânica, em que a fase orgânica foi colocada seguidamente em contato com uma fase alimentação nova. Em ambos os casos o pH foi controlado com a adição de solução de NaOH 1,0mol/L. As isotermas de equilíbrio obtidas estão apresentadas na FIGURA F1.

Para este sistema foi encontrado uma razão máxima A/O igual a 0,8, ou seja, a quantidade mínima de solvente a ser utilizada é igual a 1,25 vezes a quantidade de fase aquosa alimentada.

Foi determinado que a saturação do cobalto na fase solvente ocorre em uma concentração igual a 4,0g/L. Utilizando a metodologia de McCabe-Thiele para se obter um extrato com concentração igual a 80% da saturação, foram determinados que seriam necessários 4 estágios para se atingir uma extração igual a 99,9% do cobalto alimentado. Nessas condições, o refinado sairia com uma concentração igual a 0,005g/L (5,0mg/L) (FIGURA F2).

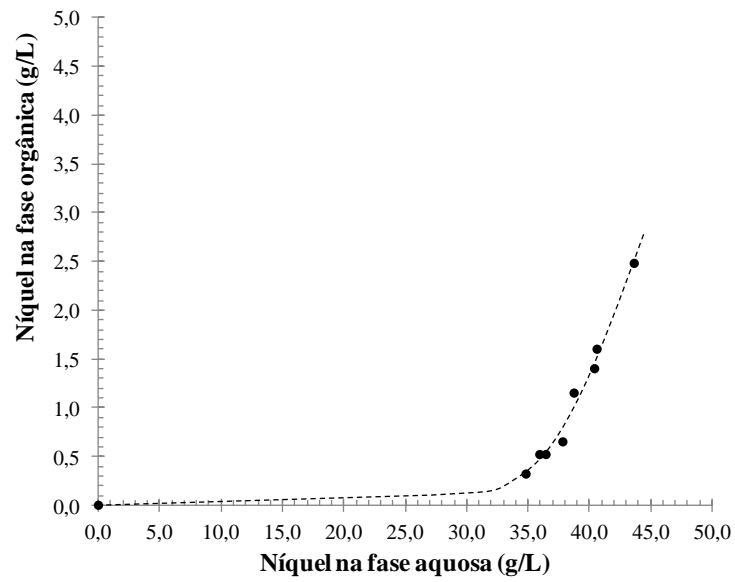
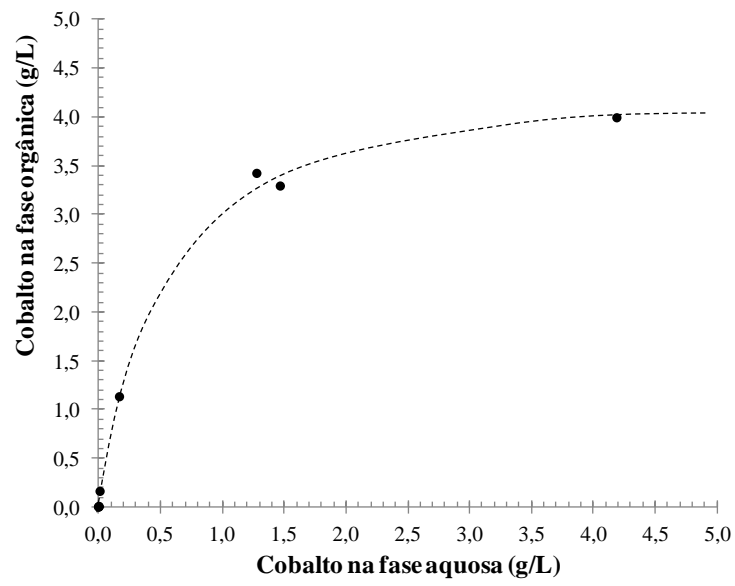


FIGURA F1 – Isothermas de equilíbrio para o íon Co^{2+} e para o Ni^{2+}

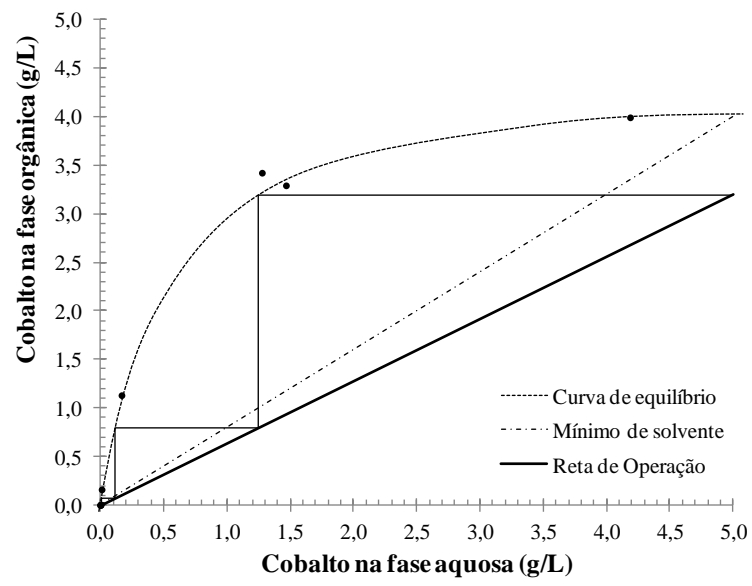


Figura F2 – Diagrama McCabe-Thiele para o Co^{2+} no sistema em estudo