

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,
MATERIAIS E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas
contendo cálcio e magnésio utilizando-se sistemas
aquosos bifásicos**

AUTOR: LEANDRO HENRIQUE SANTOS

ORIENTADOR: MARCELO BORGES MANSUR (DEMET-UFMG)

COORIENTADOR: GUILHERME DIAS RODRIGUES (DQ-UFMG)

SETEMBRO DE 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,
MATERIAIS E DE MINAS

Leandro Henrique Santos

SEPARAÇÃO DE NÍQUEL A PARTIR DE SOLUÇÕES SULFÚRICAS
CONTENDO CÁLCIO E MAGNÉSIO UTILIZANDO-SE SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur (DEMET-UFMG)

Coorientador: Prof. Guilherme Dias Rodrigues (DQ-UFMG)

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

Dedicatória

À Deus, sempre presente na minha vida,
à minha mãe, meu alicerce,
à minha irmã e irmão (*in memoriam*)
e à minha grande companheira Larissa.
Dedico este trabalho.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Minas Gerais, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM-UFMG), pela possibilidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro.

À minha mãe, Marlene, por representar todo o sentido da minha vida e por desempenhar com excelência o papel de mãe. Por todo amor, criação, exemplo, preocupação, incentivo.

À minha irmã, Patrícia (Nanda), pela compreensão e apoio em todos os momentos, além dos momentos de descontração, mesmo com toda a sua seriedade.

Ao meu irmão, Luis, que esteve e estará sempre presente em minha vida, mesmo que seja “do andar de cima”.

À Larissa, pelo amor incondicional, companheirismo, paciência, dedicação que foram essenciais para a conquista, tão bem sucedida, de mais um objetivo. Saber que sempre poderei contar com você faz de mim um homem mais forte para enfrentar todos os obstáculos do caminho. Este foi somente um dos muitos que vieram e virão.

Aos amigos Cláudio, Diogo e Felipe pelos tantos anos de amizade sincera e verdadeira, me fortalecendo para avançar cada dia mais em busca do sucesso.

Ao professor Marcelo Borges Mansur, pela orientação, disponibilidade, companheirismo, confiança, amizade, comprometimento, sinceridade, ensinamentos, discussões. Enfim, pelo apoio incondicional tão importante para o sucesso alcançado na execução deste trabalho.

Ao professor Guilherme Dias Rodrigues, pela presteza e prontidão durante a coorientação concedida. Nunca esquecerei o apoio e a dedicação a mim confiados,

além da total disponibilidade e contribuição, fundamentais para a realização deste trabalho. Paciência, dedicação, amizade e confiança formaram os pilares para uma relação profissional tão sólida e vitoriosa.

Aos parceiros de projeto, Pablo e Douglas, por toda a contribuição e atenção, além dos momentos de alegria e diversão.

A todos os membros do Laboratório de Soluções Analíticas Verdes (LaSAV), em especial à Gabriela, Luciana, Henrique e Daniela, pelo clima agradável, descontraído e amistoso de trabalho, além de toda a contribuição, psicológica, afetiva e financeira, durante esta fase decisiva da minha vida.

Aos técnicos Gustavo e Sandra, responsáveis pelo Laboratório de Absorção Atômica, sempre prestativos durante as análises químicas, fundamentais para o estudo.

A todos os amigos técnico-administrativos do Departamento de Química, pela compreensão e apoio.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram, e que por ventura eu tenha esquecido, o meu eterno agradecimento.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	5
2.1. Objetivo Geral.....	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3. Revisão Bibliográfica	6
3.1. Produção, mercado e aplicação do metal Níquel.....	6
3.2. Processos hidrometalúrgicos para obtenção de Níquel	11
3.3. Extração por solventes aplicada a licores sulfúricos de Níquel	14
3.4. Sistemas Aquosos Bifásicos.....	17
3.4.1. Histórico	18
3.4.2. Fundamentos e propriedades de equilíbrio.....	19
3.4.3. Copolímeros triblocos.....	25
3.4.4. SAB aplicado à extração de metais	28
3.4.4.1. Extração de íons em SAB na ausência de agentes extratantes.....	30
3.4.4.2. Extração de íons em SAB na presença de agente extratante solúvel em água.....	33
3.4.4.3. Extração de íons em SAB na presença de agente extratante ligado ao polímero.....	40
4. Materiais e Métodos	42
4.1. Instrumentação.....	42
4.2. Reagentes	43
4.3. Metodologia.....	43

4.3.1.	Preparo do licor sintético sulfúrico	44
4.3.2.	Composição do SAB.....	45
4.3.3.	Testes preliminares de extração	46
4.3.4.	Efeito da natureza e concentração de extratante.....	49
4.3.5.	Influência do pH do meio reacional.....	50
4.3.6.	Efeito da natureza do eletrólito formador	50
4.3.7.	Teste de extrações sucessivas	50
4.3.8.	Purificação do Licor	52
5.	Resultados e Discussão	53
5.1.	Quantificação do licor sintético sulfúrico empregado nos ensaios.....	54
5.2.	Avaliação das variáveis operacionais	58
5.2.1.	Efeito da natureza e concentração do agente extratante no SAB	62
5.2.2.	Efeito do pH do meio reacional	70
5.2.3.	Análise de seletividade na extração dos metais.....	74
5.2.4.	Efeito do eletrólito formador do SAB.....	82
5.2.5.	Simulação da rota hidrometalúrgica.....	87
5.2.6.	Efeito da diluição do licor no SAB	90
5.3.	Purificação do licor	93
5.3.1.	Efeito do pH do meio reacional na nova metodologia	94
5.3.2.	Simulação da rota hidrometalúrgica para o licor original	96
6.	Conclusões.....	102
7.	Sugestões para trabalhos futuros	105
8.	Referências Bibliográficas	106
9.	Anexo A.....	123

9.1. Estudo preliminar utilizando-se vários extratantes.....	123
--	-----

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Cristalização do cálcio sobre o diafragma das cubas de eletrorrecuperação.....	2
Figura 3.1 – Aplicações comerciais de níquel em bens de consumo (De Farias, 2006 - Adaptada).....	7
Figura 3.2 – Balança comercial brasileira para o segmento mínero-metalúrgico de níquel, com base nos anos de 2010 a 2012 (Fonte: www.icz.org.br - Adaptada).....	8
Figura 3.3 – Balança comercial nacional para o segmento mínero-metalúrgico de níquel, com base nos oito primeiros meses de 2013 (Fonte: www.icz.org.br - Adaptada).....	9
Figura 3.4 – Preço médio do níquel metálico por tonelada comercializada no mercado mundial de 2000 a 2013 (Fonte: www.insg.org - Adaptada).....	10
Figura 3.5 – Fluxograma típico aplicado ao processo hidrometalúrgico para obtenção de níquel metálico.....	13
Figura 3.6 – Esquema geral de uma rota de extração por solventes para recuperação de metais de soluções aquosas (Rydberg <i>et al.</i> , 1992 - Adaptada).....	16
Figura 3.7 – Composições químicas associadas a um ponto de mistura do sistema: L64 + tartarato de sódio + água, a 25°C (Rodrigues <i>et al.</i> , 2012 – Adaptada).....	20
Figura 3.8 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares do SAB formado por um polímero e um eletrólito (Rodrigues <i>et al.</i> , 2012 – Adaptada).....	21
Figura 3.9 – Diagrama de fases evidenciando o efeito do deslocamento sobre uma mesma linha de amarração nas propriedades extensivas das suas fases (Rodrigues <i>et al.</i> , 2012 – Adaptada).....	23
Figura 3.10 – Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno (Ruy, 2012).	26
Figura 3.11 – Estrutura molecular de um copolímero tribloco formado por (EO) _m —(PO) _n —(EO) _m (Ruy, 2012).	27
Figura 3.12 – Diagrama de fase de três SABs constituídos por PEO 2000 g.mol ⁻¹ e diferentes eletrólitos (Da Silva <i>et al.</i> , 2006).....	30
Figura 3.13 – Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50% (m/m), 6,0 g de Na ₂ SO ₄ 20% (m/m), 0,1 g de H ₂ SO ₄ e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg.l ⁻¹ e a temperatura foi de (25±0,1)°C (Shibukawa <i>et al.</i> , 2001).....	37

Figura 3.14 – Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50%(m/m), 6,0 g de Na ₂ SO ₄ 20%(m/m), 0,1 g de H ₂ SO ₄ e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg.l ⁻¹ e a temperatura foi de (25±0,1)°C (Shibukawa <i>et al.</i> , 2001).	38
Figura 3.15 – Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 ml de PAN 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹ solubilizado em PEO 2000 40 %(m/m) com 1 ml de (NH ₄) ₂ SO ₄ 3,5 mol.l ⁻¹ . Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB (Visser <i>et al.</i> , 2001).	39
Figura 3.16 – Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 ml de TAN 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 ml de (NH ₄) ₂ SO ₄ 3,5 mol.l ⁻¹ . Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB (Visser <i>et al.</i> , 2001).	40
Figura 5.1 – Efeito da variação da concentração de sulfato de níquel sobre a solubilidade do sulfato de cálcio em soluções sintéticas contendo estes compostos, além de 0,2mol L ⁻¹ de Fe(SO ₄) _{1,5} ; 0,15mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; 0,3mol L ⁻¹ LiCl (Dutrizac, 2006).	55
Figura 5.2 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Cyanex 272, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).....	59
Figura 5.3 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).	60
Figura 5.4 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante PAN, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).	61
Figura 5.5 – Extração de Ni(II) em função da concentração do extratante 1N2N, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m), para diferentes valores de pH....	63
Figura 5.6 – Relação entre a extração de Ni(II) [curvas A e B] e de Mg(II) [curvas C e D] e a concentração dos extratantes Cyanex 272 e PAN, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) para diferentes valores de pH.....	65
Figura 5.7 – Relação de proporcionalidade inversa entre a extração de Ca(II) e a concentração do extratante Cyanex 272 (A), 1N2N (B) e PAN (C), em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) para diferentes valores de pH.....	67
Figura 5.8 – Efeito da proporção entre as massas de FI e FS na extração de Ca(II) [A], Ni(II) e Mg(II) [B] em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m), na ausência de extratante, em pH 11,00.....	69
Figura 5.9 – Efeito do pH na extração de Ca(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando diferentes extratantes, em diferentes concentrações no SAB,	

variando desde a ausência de extratante (A) até sua concentração máxima (F), passando por pontos intermediários (B a E).	71
Figura 5.10 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%/m/m) utilizando-se o extratante Cyanex 272, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).	75
Figura 5.11 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).....	78
Figura 5.12 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante PAN, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).....	80
Figura 5.13 – Comportamento da extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + sulfato de sódio (CLA = 33,55%/m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (A) e pH 11,00 (B), e em SAB L64 + citrato de sódio (CLA = 36,58%/m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (C) e pH 11,00 (D).	84
Figura 5.14 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + sulfato de sódio (CLA = 33,55%/m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (A) e pH 11,00 (B) e em SAB L64 + citrato de sódio (CLA = 36,58%/m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (C) e pH 11,00 (D).	85
Figura 5.15 – Comportamento de extração (A) e seletividade (B) entre Ni(II) e Mg(II) na simulação de rota hidrometalúrgica, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m), utilizando como extratante 1N2N (20 mmol.kg ⁻¹), em pH 11,00.	88
Figura 5.16 – Efeito da diluição na extração de Ca(II) [A], Ni(II) e Mg(II) [B] em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%/m/m) na ausência de extratante, em pH 11,00	91
Figura 5.17 – Efeito da diluição na seletividade entre Ca(II), Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%/m/m) na ausência de extratante, em pH 11,00.	92
Figura 5.18 – Efeito da diluição na extração de Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%/m/m) empregando como extratante 1N2N a 20mmol.kg ⁻¹ , em pH 11,00.....	93
Figura 5.19 – Comportamento de extração (A) e estudo de separação (B) entre Ca(II), Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + licor sulfúrico, na ausência de extratante, em diferentes valores de pH.....	95
Figura 5.20 – Efeito do número de estágios na extração (A) e seletividade (B) de Ca(II), Ni(II) e Mg(II) na simulação de rota hidrometalúrgica, em SAB L64 + licor sulfúrico, na ausência de extratante, em pH 2,00.	97
Figura 5.21 – Efeito do número de estágios na extração (A) e seletividade (B) entre Ni(II) e Mg(II) na simulação de rota hidrometalúrgica, em SAB L64 + licor sulfúrico, utilizando como extratante 1N2N (20 mmol.kg ⁻¹), em pH 2,00.	99

Figura A.1 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Cyanex 301, em pH 11,00.	123
Figura A.2 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante D2EPHA, em pH 11,00.	124
Figura A.3 – Comportamento de extração de Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Ácido Versático, em pH 11,00....	124
Figura A.4 – Comportamento de extração de Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Ácido Naftênico, em pH 11,00....	125

Lista de Tabelas

Tabela III.1. Principais rotas hidrometalúrgicas para a obtenção de níquel a partir de minérios lateríticos (Rydberg <i>et al.</i> , 2004).....	12
Tabela III.2. Coeficiente de partição de íons Na ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ e Ba ²⁺ em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos (Rogers <i>et al.</i> , 1995).	31
Tabela III.3. Agentes extratantes solúveis em água utilizados para partição de íons metálicos em SABs (Da Silva <i>et al.</i> , 2006).....	34
Tabela III.4. Coeficientes de distribuição de diferentes íons metálicos no SAB constituído por PEO 2000 e K ₂ CO ₃ na presença de 0,020 mol.l ⁻¹ de agente extratante (Shkinev <i>et al.</i> , 1995).....	35
Tabela III.5. Nomenclatura de fórmula estrutural de complexantes derivados do polímero PEO (Ruy, 2012).....	41
Tabela IV.1. Parâmetros operacionais das análises realizadas via FAAS.....	42
Tabela IV.1. Composição química do licor sintético sulfúrico usado no estudo.	45
Tabela IV.2. Concentrações em %(m/m) de polímero (w_p) e sal (w_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para os SABs estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados (Andrade <i>et al.</i> , 2011; Rodrigues <i>et al.</i> , 2009).....	46
Tabela IV.3. Concentrações de extratante utilizadas nos testes de extração.....	50
Tabela V.1. Composição química inicial do licor sintético sulfúrico usado no estudo, após análise química via FASS.	56

Resumo

A extração seletiva de metais a partir de soluções aquosas simulando licores da lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos contendo níquel, cálcio e magnésio empregando-se a técnica Sistemas Aquosos Bifásicos utilizando-se os extratantes Cyanex 272, PAN e 1N2N, em SAB L64+tartarato de sódio, L64+sulfato de sódio e L64+citrato de sódio, foi investigada no presente trabalho. O principal objetivo consistiu na extração seletiva dos metais presentes no licor sintético, de modo que se obtivesse uma solução de níquel em condições de pureza. Os ensaios de extração foram conduzidos à temperatura ambiente, mantendo-se a relação entre as massas das fases superior e inferior unitária. Na etapa de avaliação das variáveis operacionais, variou-se a acidez do meio na faixa de pH entre 1,00 e 11,00, sendo aplicado um fator de diluição de aproximadamente 80 vezes sobre o licor sintético original. O licor foi pré-purificado em relação ao metal Ca, em um único estágio de extração, em pH = 11,00, na ausência de extratante, em SAB L64+tartarato de sódio, de forma que permaneceram no refinado cerca de 89,0% de níquel e 92,7% de magnésio. A purificação em relação ao magnésio foi obtida sob as mesmas condições na presença de 20 mmol.kg⁻¹ de 1N2N, considerando três estágios de extração, permanecendo no licor remanescente cerca de 68,0% de magnésio, frente à extração de aproximadamente 90,0% de níquel. Durante os testes aplicando o licor sintético concentrado (solução original), a pré-purificação em relação ao cálcio foi obtida em pH 2,00 na ausência de extratante, considerando três estágios de extração, permanecendo cerca de 95,2% de níquel e 99,9% de magnésio no refinado. A purificação em relação ao magnésio, sob as mesmas condições e na presença de 20 mmol.kg⁻¹ de 1N2N não foi obtida de forma eficiente, permanecendo cerca de 86,1% de magnésio e 93,5% de níquel no licor remanescente, mesmo após cinco estágios de extração.

Palavras-chave: sistemas aquosos bifásicos; purificação de níquel; cálcio; magnésio.

Abstract

The selective extraction of metals from sulfuric aqueous solutions simulating leaching liquors of lateritic ores containing nickel, calcium and magnesium employing the technique Aqueous Biphasic Systems using extractants Cyanex 272, PAN and 1N2N in SAB L64 + tartrate sodium, L64 + sodium sulfate and L64 + sodium citrate, was investigated in this work. The main objective was to extract selectively the metals present in the synthetic liquor in order to obtain a solution of higher purity. The extraction tests were carried out at room temperature, keeping the ratio of the upper and lower phases weight as unit. During the evaluation of the operating variables step, the pH of the aqueous phase was varied from 1.00 to 11.00, and a dilution factor of approximately 80 times over the original synthetic liquor was applied. The liquor was pre-purified with respect to Ca, in one single stage extraction at pH = 11.00 in the absence of extractant with L64 + sodium tartrate, so that remained in the raffinate about 89.0% of nickel and 92.7% of magnesium. The purification relative to magnesium was obtained under the same conditions in the presence of 20 mmol.kg⁻¹ of 1N2N, considering 3 extraction stages, remaining approximately 68.0% of magnesium, with extraction of 90.0% of nickel. During the tests using the concentrate synthetic liquor (original solution), the pre-purification on calcium were obtained at pH 2.00 in the absence of extractant, considering three extraction stages, leaving about 95.2% of nickel and 99.9% of magnesium in the raffinate. The purification relative to the magnesium under the same conditions and in the presence of 20 mmol.kg⁻¹ of 1N2N was not obtained efficiently, remaining approximately 86.1% of magnesium and 93.5% of nickel in the liquor, even after five stages of extraction.

Keywords: Aqueous two-phase systems; purification of nickel; calcium; magnesium.

1. Introdução

O níquel é um metal amplamente demandado atualmente, sendo mais da metade da produção mundial destinada à fabricação de aço inoxidável. Outras aplicações incluem a produção de ligas e/ou superligas metálicas, baterias recarregáveis, revestimento para superfícies metálicas, fundição, reações de catálise, entre outros (Damasceno, 2007; De Farias, 2006; Mantuano *et al.*, 2006; Dorella *et al.*, 2007).

O processo produtivo de níquel metálico advém de minérios sulfetados e/ou lateríticos, sendo esse último de composição química complexa e com disponibilidade superior nas reservas brasileiras. Nesses depósitos, outros metais ocorrem juntamente com níquel como, por exemplo, cobalto, magnésio, manganês, cobre, cálcio e ferro, dentre outros (Oliveira, 1990).

Impulsionado pela crescente demanda em escala global por níquel, o aproveitamento dos minérios lateríticos aumentou bastante nos últimos anos. A obtenção industrial de níquel a partir desses minérios envolve etapas iniciais de lavra e beneficiamento do minério, seguida por processamento hidrometalúrgico. Essa etapa inclui lixiviação ácida sobre pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*) utilizando-se ácido sulfúrico como agente lixiviante, seguida de precipitação para a remoção de ferro sob a forma de jarosita (Wittington *et al.*, 2000), purificação e concentração do níquel frente aos demais metais presentes no licor remanescente. Por fim, é realizada a eletrorecuperação do metal.

A etapa de purificação e concentração do licor de níquel é normalmente realizada industrialmente utilizando-se a técnica de extração por solventes (SX, do inglês *Solvent Extraction*), que consiste no contato do licor com uma fase orgânica imiscível (ou parcialmente miscível) contendo um extratante específico para a separação dos metais presentes na fase aquosa (Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg *et al.*, 2004). Há algumas décadas, a purificação industrial de níquel via SX era realizada utilizando-se como extratante o D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), e posteriormente o Ionquest 801 ou PC-88A (2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico). Atualmente, o processo é realizado predominantemente com a utilização do extratante Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), na temperatura de 50°C (Devi *et al.*, 1998; Gharabaghi *et al.*, 2013; Coll *et al.*, 2012; Mantuano *et al.*, 2006).

Antes do advento do Cyanex 272, a separação cobalto/níquel era considerada difícil e representava uma das etapas críticas no beneficiamento desses metais. A separação cobalto/níquel utilizando-se reagentes derivados de ácidos fosfórico e fosfínico é ineficiente, e a explicação para tal se deve à similaridade entre as propriedades físico-químicas desses metais. O Cyanex 272, ao contrário, apresenta elevada seletividade na separação de cobalto, cobre e manganês, mantendo o níquel em solução (Devi *et al.*, 1998). Entretanto, os metais alcalino-terrosos remanescentes (cálcio e magnésio) no licor juntamente com níquel resultam em problemas adicional ao processo produtivo. Dentre estes, destaca-se a cristalização do cálcio sobre o diafragma das cubas de eletrorrecuperação, impregnando-se na membrana deste e causando uma baixa eficiência no controle de migração de íons H^+ envolvidos no processo (Figura 1.1). Outros problemas técnicos englobam a tendência de precipitação desses metais sob a forma de carbonatos, causando incrustações nas tubulações, gerando, com isso, transtornos técnicos e econômicos.



Figura 1.1 – Cristalização do cálcio sobre o diafragma das cubas de eletrorrecuperação.

Apesar da vasta aplicabilidade da SX, a técnica apresenta gargalos do ponto de vista ambiental, devido ao uso de solventes orgânicos, que são bastante voláteis, sobretudo com o aumento de temperatura (Coto *et al.*, 2007). Esses compostos possuem, ainda, características como toxicidade, inflamabilidade, impossibilidade de extrair espécies hidrofílicas e possibilidade de formação de emulsão. Vale ressaltar também que alguns solventes orgânicos possuem potencial cancerígeno (Rodrigues *et al.*, 2008; Da Silva *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2010). Logo, o desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos eficientes para a recuperação de metais de interesse econômico e/ou ambiental e, que sejam ambientalmente seguros, é extremamente estratégico.

Neste contexto, os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) constituem uma técnica alternativa promissora para a extração seletiva de metais em processos industriais hidrometalúrgicos. Os SABs já demonstraram potencial na separação de diversas espécies com alta pureza, incluindo metais, mesmo na presença de teores significativos de contaminantes (Griffin *et al.*, 2004; De Lemos *et al.*, 2012; Roy e Lahiri, 2009; Bulgariu e Bulgariu, 2008).

Os SABs são formados, sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração), a partir da mistura entre soluções aquosas de duas macromoléculas (e.g., polímeros) físico-quimicamente incompatíveis (Rodrigues *et al.*, 2011), ou uma macromolécula e um eletrólito (Rodrigues *et al.*, 2010), ou dois tipos de eletrólitos (Bridges *et al.*, 2007). O processo de separação de fases resulta em um sistema heterogêneo composto por duas fases imiscíveis, sendo a fase superior (FS) rica em polímero e pobre em eletrólito, e a fase inferior (FI) rica em eletrólito e pobre em polímero, para o caso de sistemas polímero/eletrólito. Além disso, ambas possuem grande quantidade de água, a qual na maioria dos sistemas é o componente majoritário (Rodrigues *et al.*, 2009; Da Silva e Loh, 2006). No presente trabalho, foram estudados SABs do tipo macromolécula/eletrólito, empregando-se o copolímero tribloco L64 como macromolécula.

Como técnica de extração, os SABs oferecem vantagens, já que empregam reagentes comercialmente acessíveis e de baixo custo, sem caráter tóxico e/ou inflamável, sendo, até mesmo em alguns casos biodegradáveis (Kula *et al.*, 1981; Da Silva *et al.*, 2006). Essas características incluem a técnica nos princípios da Química Verde (Lenardão *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010). Além disso, o fato de os SABs apresentarem um curto tempo de separação de fases também atribui à técnica ampla aplicação em monitoramento de processos industriais de forma *online* (Rodrigues *et al.*, 2012).

Assim, diante do exposto, na presente Dissertação de Mestrado visou-se estudar a purificação do licor empregando-se SABs, a partir de soluções aquosas contendo níquel, cálcio e magnésio, em condições operacionais típicas aos licores sulfúricos HPAL empregados industrialmente. Pretendeu-se, com isso, avaliar o uso de uma técnica ainda não empregada para tal aplicação industrial, podendo resultar na obtenção de uma operação ambientalmente segura no processamento hidrometalúrgico de obtenção de níquel, visando obter um sistema seletivo para a purificação deste licor em relação ao metal Ca^{2+} , principalmente. Além disso, buscou-

se avaliar a pertinência da substituição da solução de eletólito formador pelo licor sintético sob a constituição do SAB e a extração majoritária de Ca^{2+} , além de Mg^{2+} . Com isso, a nova metodologia seria passível de aplicação no cenário sem diluição do licor, representando uma possibilidade de emprego desta na purificação de soluções apresentando altos teores de metais, como é o caso da produção de níquel.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho consistiu no estudo do comportamento de extração/separação dos íons metálicos Ni(II), Ca(II) e Mg(II), presentes em soluções aquosas sulfúricas em teores similares aos dos licores de lixiviação ácida da produção industrial de níquel, empregando-se a técnica de extração líquido-líquido denominada Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB). Pretendeu-se, assim, recuperar seletivamente níquel, de modo a obter um licor em condições de ser encaminhado para a etapa posterior da rota metalúrgica.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da natureza e da concentração dos extratantes ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272), 1-nitroso-2-naftol (1N2N) e 1-(2-piridil azo)-2-naftol (PAN);
- Avaliar a influência do pH do meio reacional;
- Avaliar o efeito do tipo de eletrólito constituinte do SAB;
- Verificar a influência do número de etapas de extração na recuperação, em termos de percentual de extração (%E) dos íons metálicos Ni(II), Ca(II) e Mg(II), aplicada à condição ótima de pH, tipo de eletrólito e extratante, além da concentração desse reagente;
- Avaliar a substituição do eletrólito formador pelo licor sintético na formação do sistema.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Produção, mercado e aplicação do metal Níquel

O níquel se destaca entre as principais *commodities* brasileiras, sendo amplamente empregado no setor produtivo. A principal aplicação do níquel reside na produção de aço e ligas de aço. Somente a produção de aço inoxidável absorve 2/3 de todo o níquel produzido e vendido mundialmente. Dentre as demais aplicações desse metal, pode-se destacar o processo produtivo de baterias recarregáveis, revestimento para superfícies metálicas, em processos de fundição e em reações de catálise (Damasceno, 2007; De Farias, 2006; Mantuano *et al.*, 2006; Dorella *et al.*, 2007).

A ampla aplicabilidade do níquel no processo produtivo de materiais direcionados aos setores de bens de consumos duráveis, industriais, transportes, militares, marítimo, aeroespacial e aplicações arquitetônicas pode ser atribuída às suas propriedades características. Dentre elas, destaca-se: (i) elevada resistência à corrosão e oxidação, (ii) moderada condutividade térmica e elétrica, (iii) maleabilidade e ductilidade, e (iv) elevada resistência e tenacidade a altas temperaturas (Damasceno, 2007).

A produção industrial de níquel metálico emprega, como matéria-prima, minérios sulfetados e lateríticos. Dentre eles, o último se caracteriza por apresentar composição química complexa e disponibilidade superior nas reservas brasileiras. Nos depósitos lateríticos de níquel podem ser encontrados outros metais, *e.g.*, cobalto, magnésio, manganês, cobre, cálcio e ferro, dentre outros (Oliveira, 1990).

Projeções de mercado destacam uma crescente demanda mundial por níquel, impulsionada pela expansiva produção industrial de ligas de aço. Essa demanda crescente em nível global estimula a produção de níquel a partir dos minérios de origem laterítica (De Farias, 2006).

Na Figura 3.1 é apresentada a distribuição entre os principais setores que utilizam níquel em seus processos produtivos. Como já mencionado, a utilização comercial mais expressiva do metal é como elemento de liga em aços inoxidáveis. Esse setor absorve cerca de 65% do consumo mundial. Em segundo lugar, destaca-se a sua aplicação na produção de ligas ferrosas e não-ferrosas (*e.g.* ligas Monel, Inconel 600 e ligas Co-Ni), abrangendo 15% do consumo mundial. Outras aplicações do níquel

incluem operações de niquelagem, produção de baterias recarregáveis, cunhagens de moedas, galvanização, fundição, dentre muitas outras.

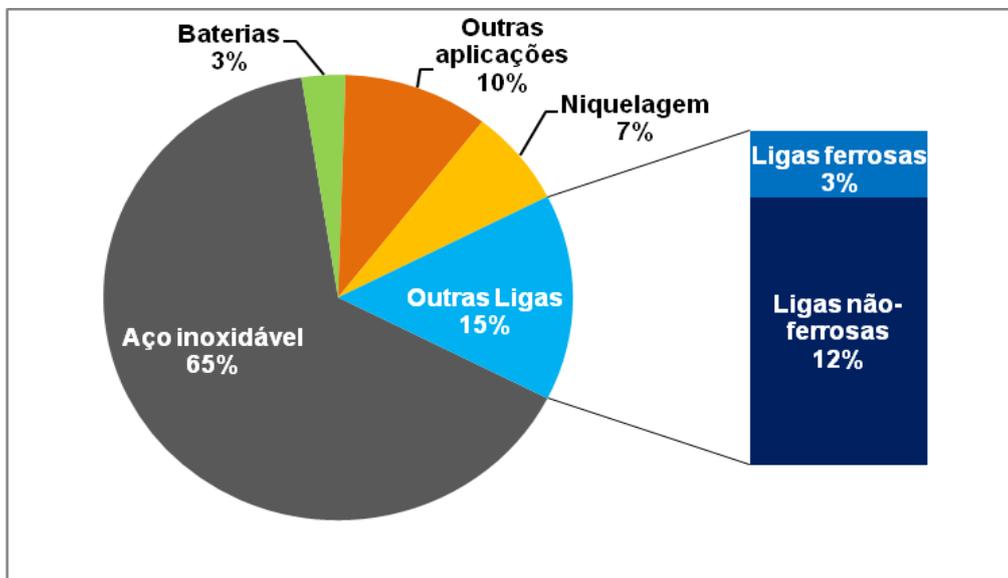


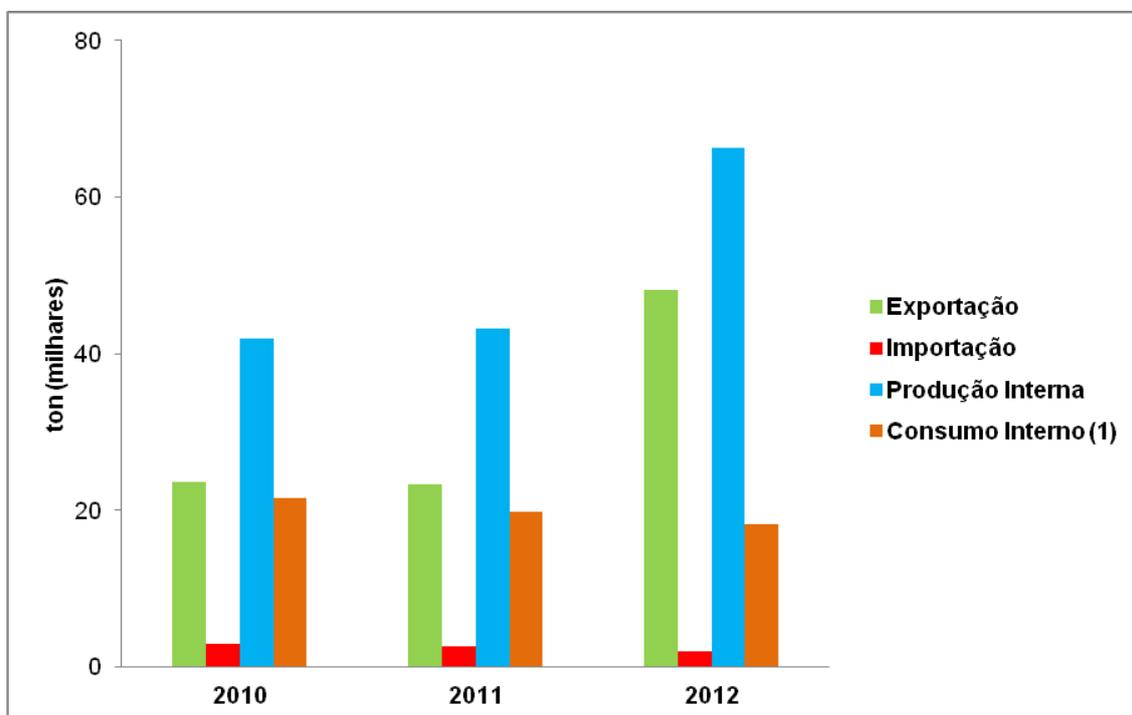
Figura 3.1 – Aplicações comerciais de níquel em bens de consumo (De Farias, 2006 - Adaptada).

No Brasil, os depósitos minerais de níquel se apresentam principalmente na forma de minérios lateríticos (Oliveira, 1990). A reserva nacional total corresponde a 10 milhões de toneladas de níquel. Segundo o Instituto de Materiais não-Ferrosos, as reservas nacionais de minério de níquel se concentram predominantemente em dois estados, Goiás e Pará. Esses estados detêm os principais depósitos minerais, do ponto de vista econômico, correspondendo a 80% das reservas (Oliveira, 1990).

Já a produção industrial brasileira de níquel metálico está concentrada em Minas Gerais e Goiás. Juntos, esses estados abrangem uma produção de aproximadamente 85% do metal. Completando a produção nacional, aparecem Pará, Piauí, Bahia e São Paulo. Dentre as principais empresas que exploram as minas de minério de níquel e produzem níquel metálico, destacam-se Anglo América Brasil Ltda, Vale S.A. e Grupo Votorantim.

No Brasil, grande parte da produção de níquel é direcionada para ser comercializada no mercado externo. Na Figura 3.2 é apresentado o balanço entre a produção nacional, importação, consumo nacional e exportação, para o setor mínero-

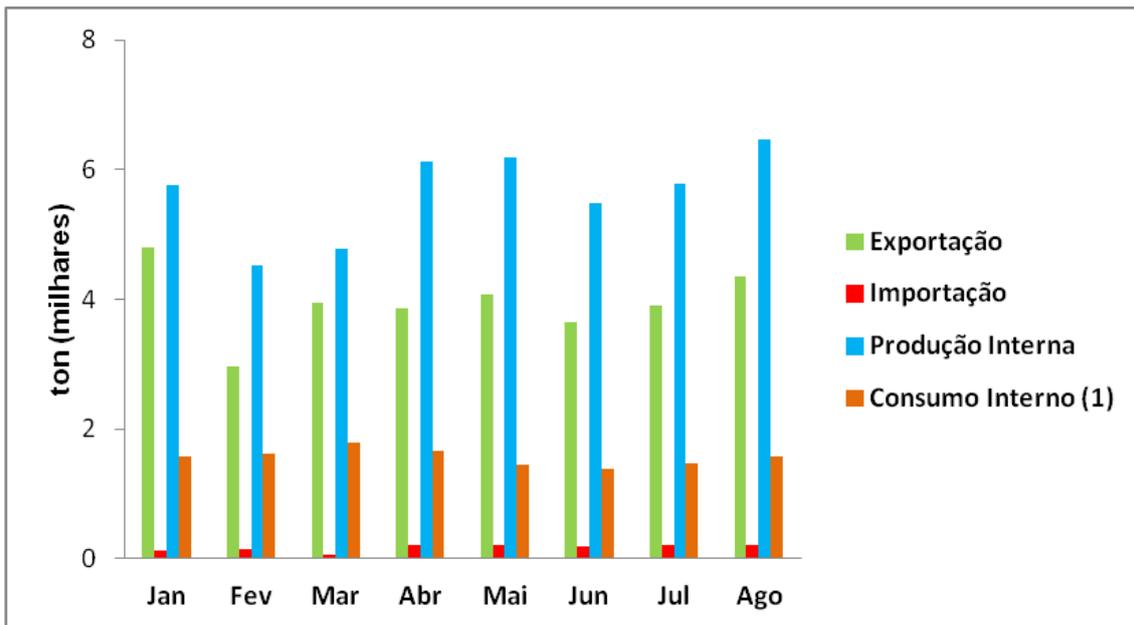
metalúrgico de níquel, para os anos de 2010 a 2012. O comportamento exibido nos gráficos demonstra uma tendência fortemente voltada para a exportação do metal. Verifica-se, ainda, um aumento na produção anual do metal de aproximadamente 54%, passando de 43.000 toneladas em 2011, para algo em torno de 66.000 toneladas no ano de 2012.



(1) Ni Eletrolítico, Ni em ligas de Fe-Ni, Mate de Ni

Figura 3.2 – Balança comercial brasileira para o segmento minero-metalúrgico de níquel, com base nos anos de 2010 a 2012 (Fonte: www.icz.org.br - Adaptada).

Na Figura 3.3 é apresentada a produção média mensal de níquel para o ano de 2013, considerando o período de janeiro a agosto. É notável o expressivo valor da produção do setor nos primeiros oito meses de 2013, reafirmando a manutenção da alta produção ocasionada pelo crescimento a partir do ano de 2012. Em um cenário projetado para a produção anual de 2013, seu valor atinge o patamar de 67.600 toneladas.



(1) Ni Eletrolítico, Ni em ligas de Fe-Ni, Mate de Ni

Figura 3.3 – Balança comercial nacional para o segmento minero-metalúrgico de níquel, com base nos oito primeiros meses de 2013 (Fonte: www.icz.org.br - Adaptada).

Na Figura 3.4 é apresentado o preço médio do níquel comercializado internacionalmente, baseando-se nos últimos 12 anos, segundo dados do *International Nickel Study Group*.

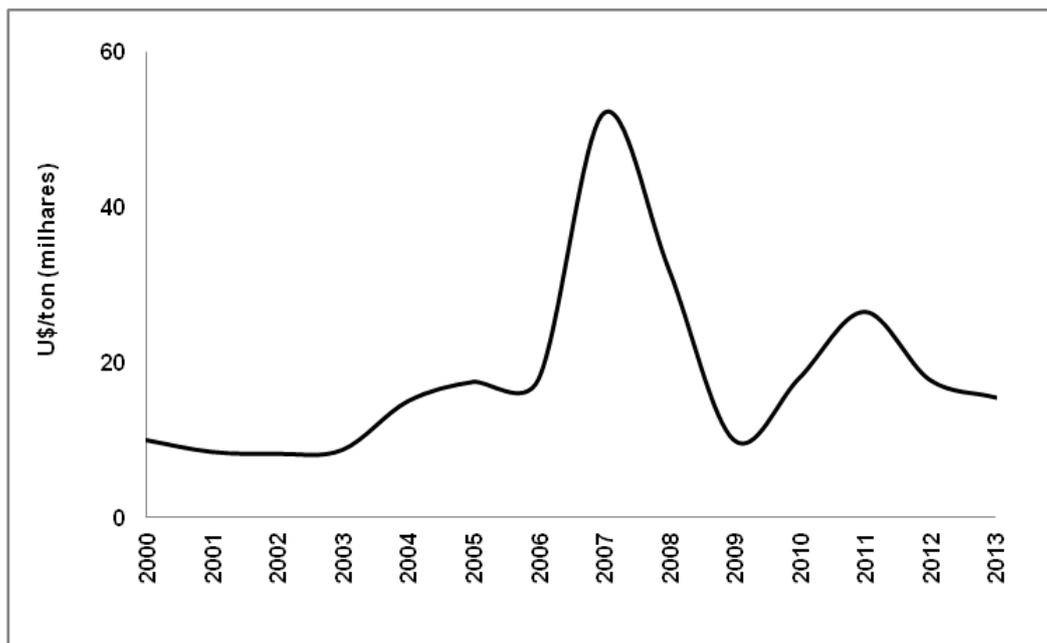


Figura 3.4 – Preço médio do níquel metálico por tonelada comercializada no mercado mundial de 2000 a 2013 (Fonte: www.insg.org - Adaptada).

No período analisado (Figura 3.4), o preço médio do metal níquel atingiu seu valor máximo no ano de 2007, impulsionado por um aumento gradual a partir de 2003. Tal fenômeno pode ser atribuído pelo crescimento econômico da China nesse período, o que elevou o consumo médio global de níquel de 11,0% em 2003 para 22,4% em 2007, de acordo com o Instituto de Economia da UFRJ e UNICAMP.

Ainda com base na Figura 3.4, pode-se observar que, a partir de 2007, o preço médio do metal sofreu uma acentuada queda. Tal fato está relacionado à crise de crédito internacional ocorrida nos Estados Unidos e na Europa, resultando na redução dos preços de níquel até meados de 2009. Em 2010, motivada pela recuperação da economia mundial e a elevação da demanda por níquel pela China, observa-se uma nova retomada no crescimento do preço do metal, chegando a atingir, em 2011, valor acima da média dos valores registrados entre os anos 2000 e 2006 (De Farias, 2007).

Alguns fatores como a recuperação da crise econômica de 2008, a crescente demanda por aço inoxidável pela China, a elevação do preço do metal observada nos últimos 4 anos e o número de produtos que requerem o consumo de níquel, motivaram a realização de novos investimentos no Brasil para produção de níquel, da ordem de 6,5 bilhões de dólares, compreendidos entre os anos de 2011 e 2014, segundo o

Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM. As perspectivas das mineradoras brasileiras apontam para uma contínua e crescente produção de níquel por pelo menos mais 20 anos.

3.2. Processos hidrometalúrgicos para obtenção de Níquel

No processo produtivo do metal níquel podem ser empregadas rotas pirometalúrgicas e/ou hidrometalúrgicas. Nos últimos tempos, cada vez mais se observa a aplicação de rotas hidrometalúrgicas, em detrimento das pirometalúrgicas. Tal mudança se fundamenta em características dos processos pirometalúrgicos que atribuem a estes certas desvantagens enquanto alternativa no processo de produção de níquel metálico, a saber: (i) alta geração de resíduos tóxicos (sólidos e gasosos), (ii) exigência de operações em larga escala, o que demanda maior espaço físico e equipamentos de grande porte, e (iii) consumo de energia elevado. Essas últimas características estão diretamente relacionadas ao aumento nos custos de investimento (Mantuano, 2005; Habashi, 1993).

Além das características mencionadas, outra desvantagem dos processos pirometalúrgicos reside na dificuldade de purificar e concentrar metais provenientes de minérios de composição mais complexa, como é o caso dos minérios lateríticos. Essa dificuldade está relacionada ao fato de os processos pirometalúrgicos se basearem nos pontos de fusão dos metais contidos nos minérios para conseguir separá-los. O cobalto, principal metal que ocorre naturalmente associado ao níquel em minérios lateríticos, apresenta ponto de fusão muito próximo ao do níquel, dificultando sua separação (Jiang *et al.*, 2013).

Nesse contexto, as rotas hidrometalúrgicas, quando aplicadas à purificação de níquel, se mostram como opção de interesse industrial, pois permitem o tratamento de espécies metálicas contidas em minérios de composição complexa, apresentam potencial poluidor relativamente reduzido e requerem menor investimento econômico, uma vez que possibilitam a implementação de plantas industriais em escala reduzida (Norgate e Jahanshashi, 2010).

A produção industrial de níquel metálico através do tratamento hidrometalúrgico parte de minérios sulfetados e/ou lateríticos, com teor de níquel entre 1 e 3% em massa. Ao contrário do cenário brasileiro, cerca de 55% do níquel produzido no mundo ainda provém de minérios sulfetados. Entretanto, mesmo no

cenário mundial, minérios sulfetados encontram-se cada vez mais escassos, o que eleva os custos envolvidos nas etapas de lavra e beneficiamento desses minérios, principalmente aqueles com baixos teores de níquel. Esse ambiente torna o aproveitamento de minérios lateríticos altamente estratégico (Habashi, 2009).

No Brasil, considerando a predominância de minérios lateríticos em suas reservas, torna-se imprescindível e estratégico o seu beneficiamento. A tecnologia empregada no processamento de minérios lateríticos de níquel é amplamente conhecida e aplicada em várias plantas industriais e processos produtivos. Na Tabela III.1 encontram-se mostradas as principais rotas hidrometalúrgicas e suas respectivas características operacionais.

Tabela III.1. Principais rotas hidrometalúrgicas para a obtenção de níquel a partir de minérios lateríticos (Rydberg *et al.*, 2004).

Rota	Agente lixiviante	Precipitação preferencial	Extração preferencial^a
Bulong	H ₂ SO ₄	Fe, Cr e Al	Co, Zn, Mn, Mg e Ca
Cawse		Co, Ni e Mg	Co e Zn
Murin Murin		Ni, Co	Co e Zn

^aApós ressolubilização

A lixiviação ácida sob pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*) é empregada como base para as rotas hidrometalúrgicas mostradas na Tabela III.1. Como similaridade, todas utilizam o ácido sulfúrico (H₂SO₄) como agente lixiviante, com a função de dissolver os minerais contidos nos minérios (MacDonalds e Whittington, 2008). O fluxograma típico geral empregado na produção industrial de níquel a partir de minérios lateríticos, através de rota hidrometalúrgica, está representado na Figura 3.5.

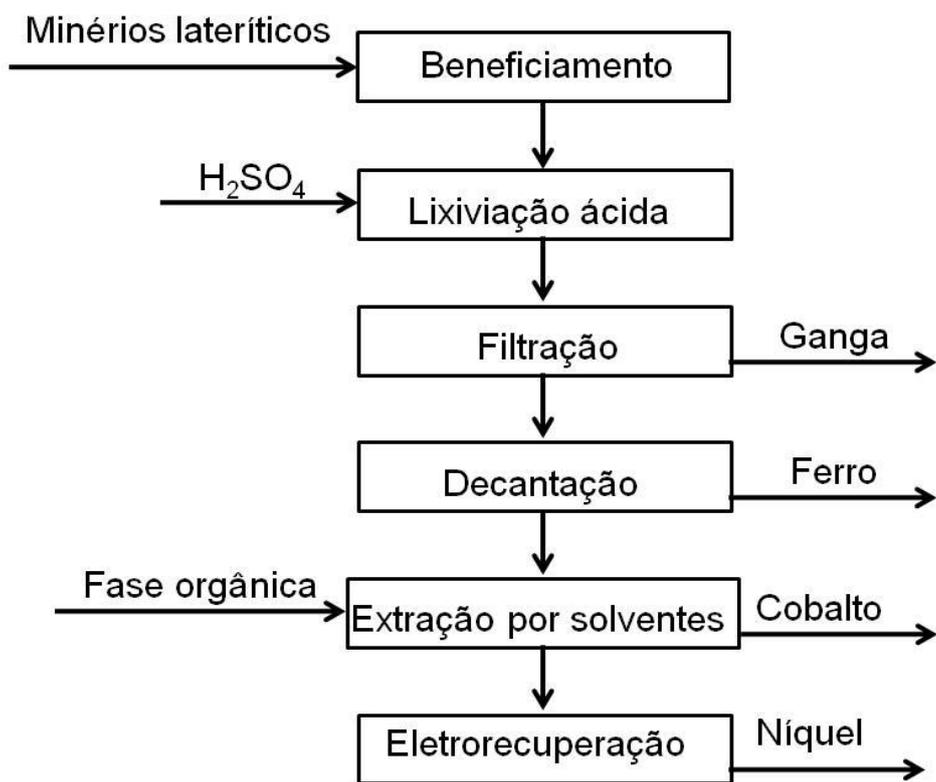


Figura 3.5 – Fluxograma típico aplicado ao processo hidrometalúrgico para obtenção de níquel metálico.

A primeira etapa do fluxograma envolve operações básicas de beneficiamento mineral (e.g. fragmentação, separação por tamanho, concentração e separação sólido-líquido) (Li *et al.*, 2013; Tong *et al.*, 2013; Lu *et al.*, 2013). Esse conjunto de operações tem a finalidade de adequar as características (e.g. granulometria, teor de níquel) do minério, preparando-o físico-quimicamente para a lixiviação ácida. Essa etapa ocorre via lixiviação ácida sob pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*), na qual a lixiviação dos minérios lateríticos enriquecidos de níquel é comercialmente realizada por meio de solubilização de seus minerais em ácido sulfúrico (H_2SO_4), sob condições de elevadas temperaturas e pressões (Chalkley *et al.*, 2010; Kaya e Topkaya, 2011).

Em seguida, faz-se a filtração do licor para remoção da ganga. Nesse ponto do processo, o licor sulfúrico contém várias espécies metálicas solubilizadas, com destaque para o níquel que se apresenta em concentração elevada (aproximadamente 100 g.l^{-1}). Entre as outras espécies metálicas lixiviadas contidas no licor sulfúrico encontram-se ferro, cobre, manganês, cálcio, magnésio, zinco e cobalto, todas elas em concentrações inferiores a do níquel. A etapa de decantação do ferro é realizada

através da formação de precipitado formado por hematita ou jarosita. Após a remoção do ferro, pode-se obter um concentrado para comercialização via duas rotas distintas: (i) adição de óxido de magnésio para formar um precipitado mineral das espécies metálicas contidas no licor (Precipitado de Hidróxido Misto - MHP), e (ii) tratamento do licor com gás sulfídrico (H_2S) para formação de um composto misto de níquel e outros metais presentes no licor (Precipitado de Sulfeto Misto - MSP). Os concentrados obtidos em ambas as rotas possuem baixo valor agregado em comparação ao níquel puro. Tais concentrados podem ser comercializados ou transportados para unidades de tratamento (Chalkley *et al.*, 2010; Kaya e Topkaya, 2011).

Nas rotas que visam a obtenção de níquel metálico, uma etapa de Extração por Solventes (*Solvent Extraction – SX*) é aplicada sobre o licor sulfúrico isento de ferro ou o concentrado de níquel após ressolubilização. Essa etapa tem a finalidade de purificar o licor, propiciando condições de obtenção de níquel metálico com alto grau de pureza (Habashi, 2009). A SX é recomendada para sistemas de difícil separação (e.g. sistema Ni/Co, terras raras, urânio, etc) (Cheng, 2006; Mihaylov, 2003). A técnica permite realizar separações amplamente seletivas em diversas faixas de concentração e teores variados de metais, assim como em larga escala (Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg *et al.*, 1992). No caso específico do níquel, permite obter uma solução aquosa de níquel compatível com as especificações da etapa de eletrorrecuperação, podendo ser encaminhada diretamente a esta. Assim, pode-se produzir níquel puro via eletrólise ou cristalização do licor purificado para obtenção de sais comercializáveis de níquel (e.g. NiHP - Precipitado de hidróxido de níquel) com alto valor agregado (Ritcey *et al.*, 2006).

3.3. Extração por solventes aplicada a licores sulfúricos de Níquel

A Extração por Solventes (SX), quando aplicada a processos hidrometalúrgicos, tem como finalidade separar espécies metálicas (e.g. zinco/ferro (Mansur *et al.*, 2008), níquel/cálcio (Preston e Du Preez, 2000)) contidas em uma solução líquida aquosa (FA) (e.g. licor sulfúrico), através do contato dessa com outro líquido ou fase orgânica, sendo a última imiscível ou parcialmente miscível na solução aquosa (Ritcey, 2003). A fase orgânica (FO) é denominada de solvente e contém um ou mais agentes extratantes específicos solubilizados em um diluente adequado (Preston e Du Preez, 2000). A fase orgânica pode conter ainda um agente modificador, usado para evitar a formação de terceira fase, o que normalmente ocorre

quando se utilizam aminas como extratantes (Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg *et al.*, 1992). A classificação dos agentes extratantes em catiônicos, aniônicos e/ou de solvatação considera a forma como o metal a ser extraído se apresenta na fase aquosa (cátions, ânions e/ou espécies neutras, respectivamente) (Fábrega, 2005).

Considerando os licores sulfúricos provenientes da lixiviação HPAL de minérios lateríticos de níquel, os metais lixiviados se apresentam na forma de cátions. O mecanismo de extração de cátions metálicos da FA para a FO ocorre por intermédio de reações de complexação na interface de separação líquido-líquido mediante o emprego de extratantes catiônicos, com os quais se verifica uma interação específica entre esses agentes e as espécies metálicas (Habashi, 2009). Para acelerar o processo, as fases são mantidas sob agitação, de modo a maximizar a área superficial de contato entre elas. Pretende-se, com isto, potencializar as taxas de transferência de massa e de reação química entre o metal e o extratante, favorecendo a cinética química dessa interação. O contato é mantido por um tempo suficiente para se aproximar ao máximo da condição de equilíbrio do sistema. A interação entre o agente extratante e as espécies metálicas resulta na formação de um complexo metálico solúvel na fase orgânica (Fábrega, 2005). A eficiência de extração das espécies metálicas pode ser potencializada realizando-se o processo em múltiplos estágios consecutivos (Treybal, 1981).

Na Figura 3.6 é apresentada, de forma esquemática, a operação de extração por solventes típica em um processamento hidrometalúrgico para a recuperação de metais.

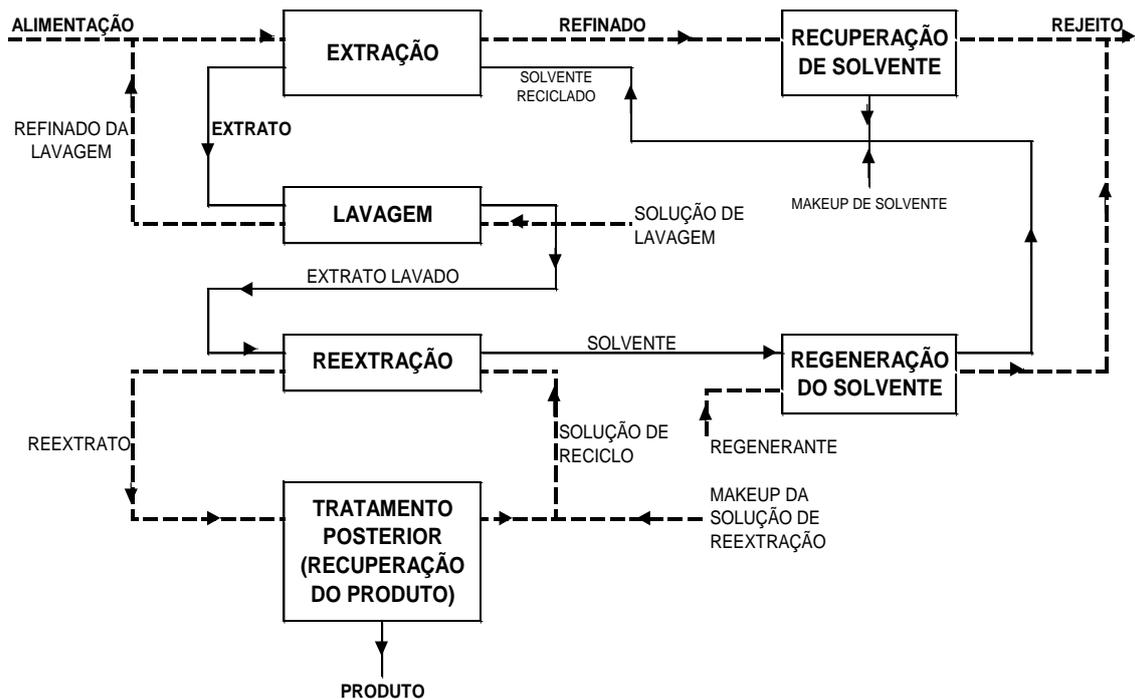


Figura 3.6 – Esquema geral de uma rota de extração por solventes para recuperação de metais de soluções aquosas (Rydberg *et al.*, 1992 - Adaptada).

Na etapa de extração, a alimentação constituída pela fase aquosa (licor sulfúrico) contendo as espécies metálicas de interesse é colocada em contato com a fase orgânica. Por meio de reações químicas (e.g. complexação entre o agente extratante e a espécie metálica), os cátions metálicos de interesse são transferidos da FA para a FO (Rydberg *et al.*, 1992).

A FA resultante do processo de extração, com teor reduzido do metal de interesse é denominada refinado da extração. Esta pode ser separada e encaminhada para uma etapa opcional de recuperação de solvente. O solvente recuperado pode ser reaproveitado no processo, sendo submetido previamente a uma etapa de regeneração do solvente (Habashi, 2009). Durante o processo, pode ser adicionado, de forma controlada, um *makeup* de solvente, cuja finalidade é compensar as possíveis variações nas concentrações das soluções ocorridas, por exemplo, pela evaporação do solvente, pois este geralmente apresenta alta volatilidade (Ritcey, 2006). O refinado da extração, após a recuperação do solvente, pode ser conduzido para o descarte ou tratamento posterior (Rydberg *et al.*, 1992).

No caso da FO, esta apresenta o metal de interesse extraído da FA e passa a ser denominada de extrato. O extrato pode ser direcionado para uma etapa opcional de lavagem para remover as impurezas co-extraídas juntamente com as espécies de interesse na etapa de extração. A solução de lavagem rica de espécies indesejadas é denominada de refinado da lavagem. Esse refinado é, normalmente, encaminhado para a etapa de extração, juntando-se com a alimentação. O extrato, previamente lavado, pode ser direcionado prontamente para a etapa de reextração (Flett, 2005).

Na etapa de reextração, sob condições adequadas (e.g. elevada acidez) são promovidas reações químicas com o objetivo de recuperar a espécie metálica de interesse para uma nova fase aquosa (Habashi, 2009; Flett, 2005). A eficiência da reextração está intimamente ligada à estabilidade do complexo formado entre o agente extratante e a espécie metálica, ou seja, quanto mais estável for o complexo extratante-metal, maior será a dificuldade de se realizar a reextração. A solução de reextração carregada na espécie de interesse passa a ser denominada de reextrato. Esta segue para a etapa de recuperação do produto para ser disponibilizada e encaminhada para utilização do metal (Ritcey, 2006). A fase líquida descartada nessa última etapa é tratada para formar uma solução de reciclagem retornando para a etapa de reextração. Na descarga da etapa de reextração, o solvente, conteúdo teor desprezível na espécie de interesse, é reutilizado na etapa de extração. Caso necessário, esse solvente pode colocado em contato com uma solução regenerante para restaurar sua composição química. Assim, as etapas do processo de extração por solventes se interligam, fechando o circuito (Rydberg *et al.*, 1992).

3.4. Sistemas Aquosos Bifásicos

Influenciado pelo aumento da rigidez das regulamentações ambientais e pela busca por processos ambientalmente mais eficientes, estudos com propósito de minimizar o descarte de resíduos nocivos à saúde e ao meio ambiente ganharam maior proporção nos ambientes acadêmicos e industriais. Nesse contexto, incluem-se os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs). Fundamentada nos princípios da Química Verde (Lenardão *et al.*, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010), a técnica encontra ampla aplicação nas etapas de extração, partição e pré-concentração de espécies de vários tipos, incluindo metais.

3.4.1. Histórico

A descoberta da formação dos SABs ocorreu no século XIX. Os primeiros trabalhos sobre o assunto foram publicados por Beijerinck (1896, 1910). Em seus estudos descobriu-se que soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel, misturadas em uma dada faixa de temperatura e concentração, formavam misturas turvas. Constatou-se ainda que, em repouso, as misturas separavam-se espontaneamente em duas macrofases líquidas distintas. Cada uma das fases apresentava composição característica, sendo a fase inferior rica em ágar (ou amido) e pobre em gelatina, e a fase superior rica em gelatina e pobre em ágar (ou amido). Em ambas as fases, água era o componente majoritário.

Os estudos de partição de espécies em SABs foram iniciados por Albertsson (1956), que investigou a separação de partículas biológicas de origem vegetal (*e.g.*, *Clorella pyrenoidosa*) em um sistema composto por água, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 e polietileno glicol, de massa molar 4000 g.mol^{-1} (PEO 4000), em pH 7. Na ocasião foram observados comportamentos distintos na partição das partículas celulares em relação à preferência por uma das fases, influenciados pela composição do sistema bifásico.

A aplicação da técnica tem início no final da década de 1950, sendo estudada inicialmente a extração de biopartículas (*e.g.* vírus, ácidos nucleicos, proteínas) (Klomklao *et al.*, 2005; Giraldo-Zuniga *et al.*, 2006; Terreni *et al.*, 2005), compostos inorgânicos e orgânicos (Esmanhoto e Kilikian, 2004; Rito-Palomares, 2002). A vasta aplicação dos SABs em partição/purificação de materiais de origem biológica é atribuída à quantidade elevada de água em ambas as fases do sistema. Essa característica contribui para a geração de um ambiente ameno (semelhante ao meio celular) para as biomoléculas evitando, assim, mudanças em suas estruturas e perda das atividades biológicas (Da Silva *et al.*, 2005).

A aplicação do SAB em extração de metais foi iniciada a partir da metade dos anos 1980, sendo o registro do primeiro trabalho dado por Zvarova *et al.* (1984), que estudou os metais radionuclídeos ^{22}Na , ^{42}K , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{115}Cd , ^{64}Cu , ^{144}Ce , ^{177}Lu , ^{51}Cr , $^{152-155}\text{Eu}$, ^{114}In , ^{95}Zr , ^{82}Br . Na literatura existem publicações de aplicação de SABs à extração de vários metais como ouro (Zhang *et al.*, 2001; Bulgariu e Bulgariu, 2011), bismuto (Graber *et al.*, 2000), cádmio (Lacerda *et al.*, 2009; Bulgariu e Bulgariu, 2007, 2008), níquel (Yoshikuni *et al.*, 2005), cobre (De Lemos *et al.*, 2012), zinco (Bulgariu e Bulgariu, 2007), chumbo (Silvestre *et al.*, 2010), mercúrio (Bulgariu e Bulgariu, 2006),

entre outros. Os SABs também foram aplicados a extrações seletivas de íons metálicos em presença de contaminantes como, por exemplo, níquel/cobalto (Rodrigues *et al.*, 2013; Patrício *et al.*, 2011), ferro/titânio/magnésio (Xie *et al.*, 2011), entre outros. No trabalho citado de aplicação dos SABs em extração de níquel foi utilizado SAB do tipo polímero/polímero composto por polietilenoglicol (PEG) e dimetilglioxima (DGM). No caso do exemplo de extrações seletivas entre níquel/cobalto, foram empregados SABs do tipo polímero/eletrólito sendo eles copolímero tribloco L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, L64 + Li₂SO₄ + H₂O (Rodrigues *et al.*, 2013), e copolímero tribloco L35 + Li₂SO₄ + H₂O, L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O, PEO1500 + Li₂SO₄ + H₂O e PEO1500 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O (Patrício *et al.*, 2011).

Atualmente, poucos trabalhos são realizados com a aplicação dos SABs à extração/partição de íons metálicos, quando comparados com aqueles aplicados à separação de biomoléculas (Zaslavsky, 1995). No entanto, as vantagens apresentadas por este sistema têm incentivado a realização de estudos sobre a partição de íons metálicos, o que possibilita sua aplicação a amostras de interesse industrial e ambiental (Ishii *et al.*, 2004).

3.4.2. Fundamentos e propriedades de equilíbrio

O Sistema Aquoso Bifásico (SAB) é uma técnica de extração líquido-líquido alternativa que apresenta vantagens como: (i) caráter ambientalmente seguro, devido às características dos seus constituintes, sendo esses atóxicos e não inflamáveis, podendo ser também, em alguns casos, biodegradáveis; (ii) os componentes são comercialmente acessíveis e de baixo custo; (iii) possibilidade de aplicação em larga escala, por apresentar um curto tempo de separação de fases, propiciando, assim, uma redução significativa no tempo gasto durante o processo; e (iv) capacidade de extrair tanto espécies carregadas quanto neutras para a fase superior (FS), ao passo que na extração por solventes (SX) apenas espécies neutras podem existir na fase orgânica (Rodrigues *et al.*, 2012; Kula *et al.*, 1981; Da Silva *et al.*, 2006). Outro ponto importante que reafirma a relevância dos SABs, nos fundamentos da Química Verde, é o uso de água como componente majoritário em ambas as fases.

Os SABs são formados a partir de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente distintos e hidrossolúveis (Rodrigues *et al.*, 2011; Rogers e Zhang, 1996; Dobry e Boyer-Kawenoki, 1947; Bubry, 1948; Zaslavsky, 1995), dois eletrólitos de características químicas incompatíveis (Bridges *et al.*, 2007), ou ainda um polímero

e um eletrólito (Rodrigues *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2008), ambos de concentração conhecida. Em condições específicas de temperatura, pressão e concentração, após a mistura das soluções, agitação para promover a interação entre os componentes e repouso para que se atinja o equilíbrio termodinâmico, ocorre a separação das fases imiscíveis, gerando um sistema heterogêneo bifásico composto por uma fase superior (FS) rica em polímero e outra fase inferior (FI) rica em sal (caso o SAB seja do tipo polímero/eletrólito) (Zafarani-Moattar *et al.*, 2013; Zafarani-Moattar e Izad, 2011). Ambas as fases são constituídas predominantemente por água (Da Silva *et al.*, 2006). Cabe registrar uma recente descoberta de SABs constituídos pelo copolímero tribloco L64 e sais de tiocianato. Esses sistemas se diferem dos demais pelo fato de apresentarem uma inversão nas composições das fases (Andrade *et al.*, 2011). A Figura 3.7 mostra a composição das fases e global de um SAB formado pelo copolímero tribloco L64 e pelo eletrólito tartarato de sódio, composto por massas de fase superior e inferior equivalentes (Andrade *et al.*, 2011).

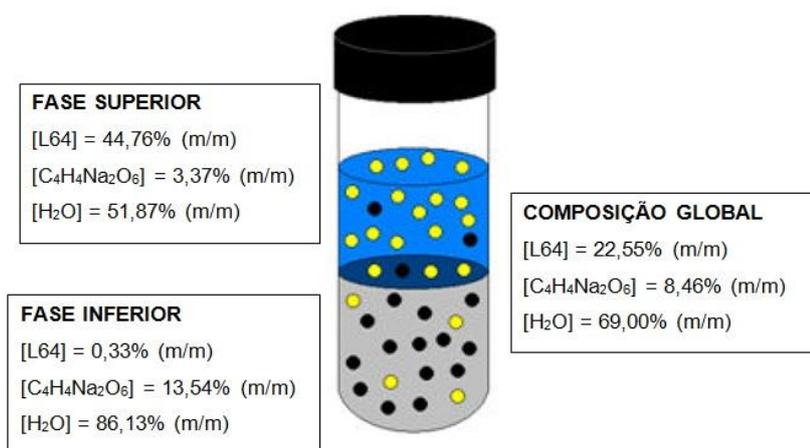


Figura 3.7 – Composições químicas associadas a um ponto de mistura do sistema: L64 + tartarato de sódio + água, a 25°C (Rodrigues *et al.*, 2012 – Adaptada).

Muitas vezes é conveniente representar a composição química das fases em equilíbrio termodinâmico por meio de um diagrama de fases, como mostrado na Figura 3.8. Essa representação gráfica é empregada como instrumento básico para os estudos iniciais de desenvolvimento de processos de extração. Ela contribui para o aperfeiçoamento e compreensão dos projetos de extração, bem como na interpretação dos fatores que governam a separação de analitos no sistema (Da Silva *et al.*, 2005).

O diagrama de fases relaciona a concentração do eletrólito, representado no eixo das abscissas, e a concentração do polímero, representado no eixo das ordenadas. Ambas são geralmente expressas em porcentagem em massa, % (m/m). Nele estão contidas informações importantes do SAB, tais como composições globais (CG) que darão origem a sistemas bifásicos ou monofásicos, a composição da sua fase superior (CFS) e a composição da sua fase inferior (CFI) (Zafarani-Moattar, Salabat, 1997; Zafarani-Moattar e Nikjoo, 2009; Zafarani-Moattar e Gasemi, 2002).

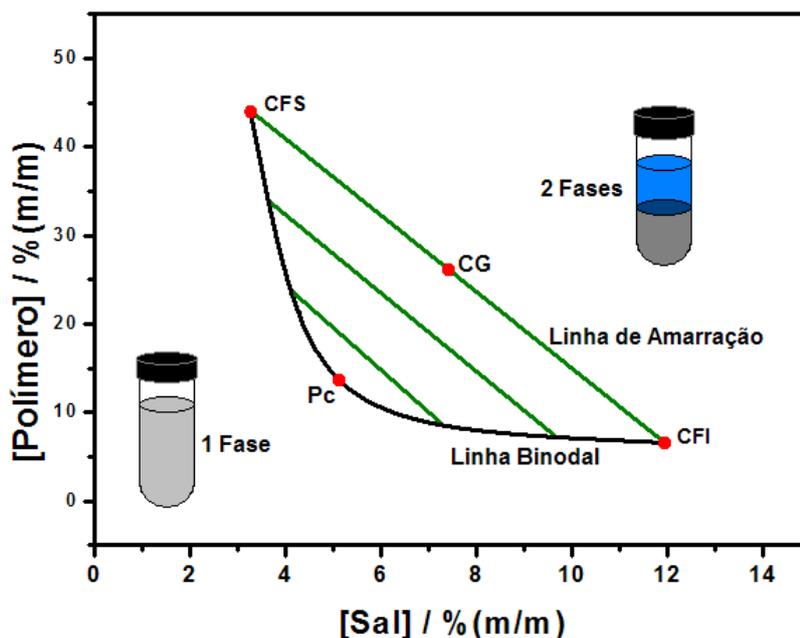


Figura 3.8 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares do SAB formado por um polímero e um eletrólito (Rodrigues *et al.*, 2012 – Adaptada).

A construção dos diagramas pode ser realizada por vários métodos, sendo mais empregados os métodos que aplicam a titulação turbidimétrica e a análise de composição das fases. A técnica da titulação turbidimétrica envolve uma etapa preliminar de obtenção de combinações copolímero/eletrólito que resultam em sistemas bifásicos. São realizados testes onde são adicionadas soluções aquosas concentradas do eletrólito (de 1 em 1 ml) em 3ml de soluções aquosas concentradas do copolímero. A confirmação da possibilidade de formação de fases está relacionada ao aparecimento de turbidez do sistema quando se misturam ambas as soluções (Rodrigues *et al.*, 2011; Zaslavsky, 1995).

A metodologia referente às titulações turbidimétricas envolve a adição de alíquotas (e.g., 10 em 10 μl) de solução concentrada de eletrólito em uma certa quantidade de solução concentrada de copolímero (e.g., 1g), até ocorrer turvação do sistema resultante. Constatada a turvação do sistema, adiciona-se certa quantidade de água (e.g., 100 μl), tornando a solução límpida novamente. Todo o procedimento é realizado em temperatura controlada (e.g., 25°C) (Teixeira, 2006). As concentrações globais de eletrólito e copolímero, em cada turvação, pode ser obtida a partir das equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$C_P = \frac{m_{PI} C_{PI}}{m_{PI} + N_S M_{MedS} + N_{AD} M_{MedA}} \quad (3.1)$$

$$C_S = \frac{N_S M_{MedS} C_{SI}}{m_{PI} + N_S M_{MedS} + N_{AD} M_{MedA}} \quad (3.2)$$

em que C_P e C_S são as composições de copolímero e sal, respectivamente em cada turvação, m_{PI} e C_{PI} são a massa e a concentração iniciais de copolímero, respectivamente, C_{SI} e N_S são a concentração inicial e o número de adições de sal, respectivamente, M_{MedS} é a massa média das adições da solução de sal, N_{AD} é o número de adições de água deionizada no decorrer da titulação turbidimétrica e M_{MedA} a massa média das adições de água deionizada.

Em cada ciclo é obtido um ponto do diagrama no qual a composição global do sistema se encontra muito próxima da transição entre sistemas monofásicos e sistemas bifásicos, evidenciado pela turvação do sistema. A união de todos estes pontos dá origem à linha binodal (LB) mostrada na Figura 3.8.

A separação das regiões onde predominam sistemas homogêneos ou heterogêneos nos diagramas de fase é determinada pela posição da LB no diagrama, ou seja, abaixo desta os sistemas constituídos por uma única fase se mostram termodinamicamente estáveis e acima desta prevalecem os sistemas compostos por duas fases (Nemati-Kande *et al.*, 2012). A posição da LB sofre influência de características do sistema como caráter hidrofóbico/hidrofílico e massa molar do

polímero, natureza química do eletrólito, temperatura, pressão e pH do meio (Da Silva *et al.*, 2005).

Outro elemento importante do diagrama de fases é a linha de amarração (LA) que fornece a composição das duas fases em equilíbrio termodinâmico, representadas na Figura 3.8 pelos pontos CFS (fase superior) e CFI (fase inferior), ambas em termos de $\%(\text{m/m})$ do polímero e eletrólito, respectivamente. Sua importância para a interpretação e aplicação do SAB está no fato de que, ao longo de uma mesma LA, em qualquer composição global, as propriedades termodinâmicas intensivas (densidade, condutividade, entre outras) se mantêm constantes para cada fase do sistema, enquanto as propriedades extensivas (volume, massa, entre outras) se alteram de acordo com a sua posição no diagrama (Figura 3.9).

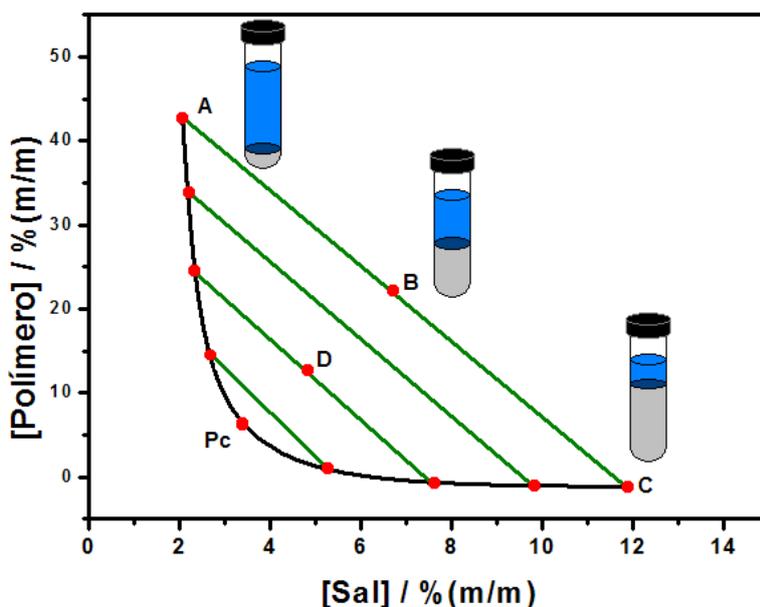


Figura 3.9 – Diagrama de fases evidenciando o efeito do deslocamento sobre uma mesma linha de amarração nas propriedades extensivas das suas fases (Rodrigues *et al.*, 2012 – Adaptada).

Como exemplo, na Figura 3.9, os SABs de composição global representados pelos pontos A, B e C apresentam uma mesma composição da fase superior (CFS) e uma mesma composição da fase inferior (CFI), por se tratarem de propriedades intensivas. Já em relação aos volumes das fases, nota-se que estes se diferem em cada um dos pontos. Tem-se que, à medida que se desloca sobre a linha de amarração, em direção à parte superior do diagrama obtêm-se composições globais

que formarão SAB com maior volume de fase superior, em detrimento da fase inferior. Em raciocínio análogo, deslocando em direção à parte inferior do diagrama, observa-se o contrário, ou seja, uma maior predominância volumétrica da fase inferior (Da Silva *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2012).

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico comumente utilizado para medir a diferença das propriedades intensivas entre as fases em equilíbrio. Este parâmetro é obtido analiticamente a partir das diferenças nas concentrações dos componentes de cada fase, de acordo com a Equação 3.3:

$$CLA = \sqrt{(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2} \quad (3.3)$$

onde C_P^S e C_P^I representam as concentrações de polímero, e C_S^S e C_S^I são as concentrações de sal, ambas em %(m/m), nas fases superior e inferior, respectivamente. Quanto maior o valor do CLA, mais distintas são as propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases superior e inferior, contribuindo para uma melhor extração e/ou partição de um analito de interesse, desde que esse apresente maior afinidade por uma das fases (Zafarani-Moatar *et al.*, 1995).

Considerando reduções no valor do CLA, as diferenças nas propriedades termodinâmicas intensivas das fases que compõem o SAB diminuem, reduzindo assim a eficiência de extração e/ou partição do mesmo (Rodrigues *et al.*, 2012; Túbio *et al.*, 2004). Por exemplo, na Figura 3.9, o SAB de composição global representado pelo ponto D pertence a uma LA de comprimento menor em relação aos SABs de composição global representados pelos pontos A, B e C. Logo, a diferença entre as propriedades termodinâmicas das fases do SAB do ponto D são menores quando comparadas àquelas apresentadas entre as fases dos SABs representados pelos pontos A, B e C. Sendo assim, espera-se que o SAB do ponto D apresenta uma eficiência de extração/partição menor que os outros citados.

Caso essa redução prossiga, a linha de amarração se reduz, teoricamente, a um ponto, denominado ponto crítico (Pc), no qual as fases superior e inferior do SAB se apresentam com as mesmas propriedades termodinâmicas intensivas, ou seja, o

sistema se apresentará monofásico, reduzindo assim a seletividade do processo (Rodrigues *et al.*, 2012; Da Silva e Loh, 2006).

3.4.3. Copolímeros triblocos

O termo macromolécula pode ser definido como um conjunto formado por expressivo número de átomos ligados via interações químicas de natureza covalente através de ligações de coordenação ou deficiência de elétrons, formando uma cadeia principal. Em alguns casos essa conformação adquirida pelos átomos pode originar ramificações na cadeia (Elias, 1928). Polímeros englobam uma classe de macromoléculas de origem sintética, formadas a partir da união de unidades principais que correspondem a moléculas menores, denominadas monômeros (Zafarani-Moatar e Mehrad, 2000; Zafarani-Moatar e Hamid, 2003; Zafarani-Moattar e Hamsehzhadeh, 2005).

A designação para copolímero, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), abrange uma classe de polímeros produzidos a partir de dois ou mais tipos distintos de monômeros. Na configuração do copolímero, os tipos distintos de monômeros repetem-se ao longo de uma cadeia principal, mantendo-se ligados entre si covalentemente através de ligações de coordenação ou deficiência de elétrons (Krevelen, 1992). As configurações dos monômeros distintos em um copolímero se apresentam, principalmente, nas formas aleatória (-A-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B-A-), alternante (-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A- ou $-(A-B)_n-$), organização em bloco (-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-) e grafitizado (cadeia principal formada por um tipo de monômero e ramificação formada por outro tipo de monômero) (Loh, 2002).

Um polímero amplamente utilizado na extração/separação de íons metálicos é o poli(óxido de etileno) (PEO). Este se apresenta como uma macromolécula linear apresentando cadeia formada pela repetição da unidade monomérica (-CH₂-CH₂-O-) e grupos terminais R=OH e R'-H. Esta unidade polimérica recebe o nome de óxido de etileno (EO) (Da Silva *et al.*, 2006). A série *Pluronic* é formada por macromoléculas do tipo copolímeros cujas cadeias são formadas por dois tipos distintos de monômeros, o óxido de etileno (EO) e o óxido de propileno (PO), representados na Figura 3.10 (Alexandridis e Hatton, 1995).

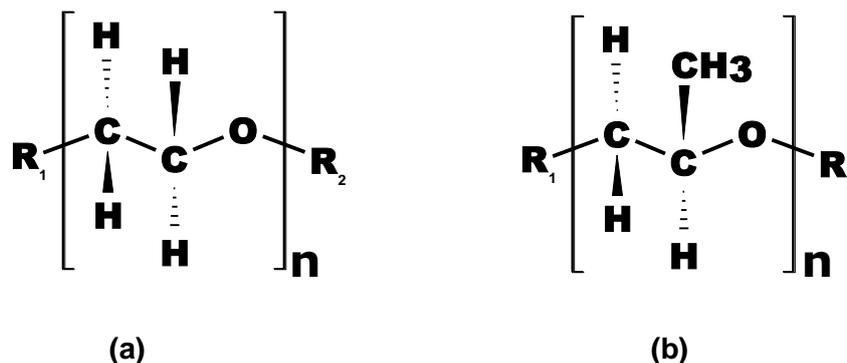


Figura 3.10 – Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno (Ruy, 2012).

Na estrutura molecular dos monômeros (Figura 3.10), o índice “n” representa o grau de polimerização de um determinado bloco do copolímero, ou seja, indica o número de monômeros do mesmo tipo que se repetem ao longo deste bloco. As estruturas moleculares dos monômeros óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) evidenciam o caráter hidrofóbico mais acentuado no segundo. Tal característica se deve ao grupo metil ligado ao óxido de propileno (PO), ausente na estrutura do óxido de etileno (EO).

Os copolímeros do tipo tribloco pertencem à série *Pluronic* e se caracterizam por apresentarem cadeia organizada em blocos formados por três monômeros, sendo dois de óxido de etileno (EO) e um de óxido de propileno (PO) (Patel *et al.*, 2010). As designações mais utilizadas para retratar os copolímeros tribloco são PEO-PPO-PEO ou $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$. Nesta última, os índices “m” e “n” representam o grau de polimerização das unidades EO e PO, respectivamente (e.g. L35 – $(EO)_{11}(PO)_{16}(EO)_{11}$; F68 – $(EO)_{76}(PO)_{30}(EO)_{76}$) (Alexandridis e Hatton, 1995). A estrutura molecular dos copolímeros tribloco está representada na Figura 3.11.

A nomenclatura utilizada para os copolímeros se baseia em letras maiúsculas seguidas de números que representam, respectivamente, o estado de agregação do copolímero puro e a fração em massa de blocos de monômeros EO presentes na sua estrutura. A letra “L” indica que o copolímero puro é líquido, “F” indica que o copolímero puro é formado por flocos, e “P” indica que o copolímero puro é uma pasta. Todas as considerações na definição da nomenclatura dos copolímeros consideram temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm (e.g. copolímero L35 - $(EO)_{11}(PO)_{16}(EO)_{11}$,

corresponde a um líquido, apresentando massa molar média de 950 g.mol^{-1} de blocos EO e 50% em massa deste monômero em sua estrutura molecular).

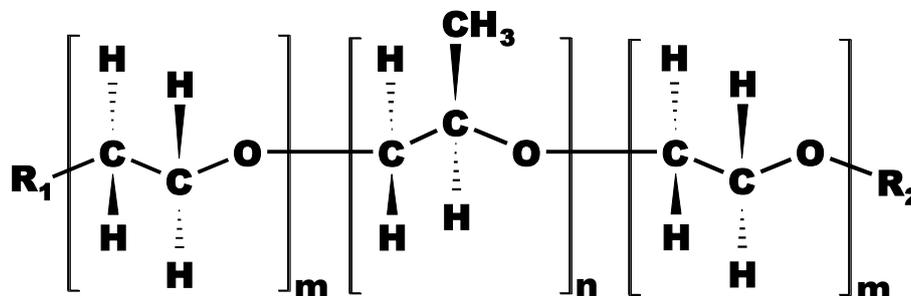


Figura 3.11 – Estrutura molecular de um copolímero tribloco formado por $(\text{EO})_m$ — $(\text{PO})_n$ — $(\text{EO})_m$ (Ruy, 2012).

A diferença de hidrofobicidade entre os monômeros EO e PO na estrutura do copolímero tribloco propicia a formação de agregados moleculares, denominados micelas (Alexandridis e Hatton, 1995; Alexandridis *et al.*, 1994; Kozlov *et al.*, 2000; Bromberg e Temchenko, 1999; Xing e Mattice, 1997). Tal fenômeno é evidenciado pela proposição de que a interação entre os grupos PO e as moléculas de água se apresenta menos favorável energeticamente em relação à interação entre grupos PO entre si, devido ao caráter apolar mais pronunciado destes. Já os grupos EO tendem a interagir com as moléculas de água de forma mais efetiva, devido à polaridade característica do monômero (Jia *et al.*, 2010). Acima de uma determinada concentração de copolímero em meio aquoso, denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), as macromoléculas solvatadas adquirem uma configuração característica na qual se pode identificar um núcleo hidrofóbico, constituído por interações dos grupos PO entre si, e uma coroa hidrofílica, constituída por interações entre os grupos EO e as moléculas de água (Alexandridis *et al.*, 1994; Patel *et al.*, 2007; Mao *et al.*, 2001).

A capacidade de formação de micelas garantiu aos copolímeros triblocos um destaque e uma vasta aplicação analítica, revolucionando o emprego dos SABs em partição de íons metálicos. Tal fato se deve pela capacidade de solubilização de agentes extratores insolúveis em água, propiciada pela existência de um ambiente micelar. O núcleo hidrofóbico das micelas formadas apresenta a capacidade de

condicionar moléculas do agente extratante ou do complexo metálico formado pelo mesmo, independentemente da natureza apolar destes. Desta forma, agentes extratores hidrofóbicos como 1-nitroso-2-naftol (1N2N) e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) podem ser empregados na extração de íons metálicos em SAB (Hamley, 1998; Mao *et al.*, 2001; Lopes e Watson, 1998; Foster *et al.*, 1996).

Até o momento, existem poucos trabalhos buscando-se avaliar a influência da massa molar média das macromoléculas sobre a extração de íons metálicos (Martins *et al.*, 2009; De Lemos *et al.*, 2012; Virtuoso *et al.*, 2012). Isso porque, em grande parte das pesquisas é empregado o poli(óxido de etileno) de massa molar média igual a 2.000 g.mol^{-1} (Santos *et al.*, 2012). Polímeros de cadeia menor apresentam a vantagem de possuir menor viscosidade, maior solubilidade em água e menor tempo de separação das fases (Zafarani-Moattar, 2005). No entanto, o uso de polímeros de massa molar média maior possibilita a obtenção de SABs com propriedades físico-químicas diferentes (menores quantidades de eletrólito e polímero), proporcionando diferentes comportamentos de extração.

Atualmente, há esforços buscando a obtenção de novos SABs. Pode-se observar um número considerável de trabalhos englobando ampla diversidade de polímeros e eletrólitos como constituintes destes novos sistemas, entretanto ainda são poucos os sistemas constituídos por copolímero tribloco (e.g. copolímero L64 aplicado à extração de ânion pertecnatato, apresentando melhor partição quando comparado ao PEO 2000) (Rogers e Griffin, 1998; Rogers e Bauer, 1996).

3.4.4. SAB aplicado à extração de metais

A aplicação de SABs em extração/separação de íons metálicos emprega, predominantemente, sistemas do tipo polímero/eletrólito em detrimento de sistemas constituídos por dois polímeros físico-quimicamente distintos (Da Silva *et al.*, 2006). Destacam-se os sistemas formados pela mistura de poli(óxido de etileno) (PEO) e diferentes eletrólitos, amplamente empregados e estudados na atualidade. Tradicionalmente, SABs do tipo polímero/eletrólito apresentam maior eficiência na extração de íons metálicos quando comparados aos sistemas polímero/polímero (Rogers *et al.*, 1995, 1996).

Extrações/separações de íons metálicos empregando SABs são conduzidos, em geral, de três formas: (i) na ausência de qualquer agente extratante, (ii) na

presença de agente extratante solúvel em água, e (iii) empregando-se agente complexante do metal ligado ao polímero. Cada uma dessas formas é detalhada nos itens seguintes.

Por definição, o termo agente extratante refere-se a um composto químico (neutro ou iônico) responsável pela extração de íon metálico, transferindo-o de uma fase para outra. Em contrapartida, o termo complexante refere-se a uma espécie química (molecular ou iônica) responsável por promover a extração do íon metálico devido à formação de um complexo metálico, sendo este amplamente compatível com a fase de interesse, apresentando alta afinidade por esta. Logo, o agente complexante é um tipo de agente extratante, mas nem sempre um agente extratante pode ser classificado como complexante (e.g. agente extratante capaz de transferir o íon metálico para a fase de interesse, simplesmente, como seu contra-íon).

Em geral, a forma mais empregada na extração de íons metálicos é aquela em que se utilizam complexantes solúveis em água, podendo estes ser de origem orgânica ou inorgânica. O emprego destes agentes complexantes promove uma melhoria na partição dos íons metálicos para a fase de interesse, devido à maior interação do complexo metálico formado com os componentes presentes na fase superior, rica em polímero. Logo, fatores como o tipo e a concentração do agente extratante empregado no sistema são fundamentais para uma maior eficiência na partição, pois podem otimizar a extração/separação de um grupo de íons metálicos em uma amostra, aumentando a seletividade do processo.

Como dito anteriormente, há poucos estudos que avaliaram a natureza da macromolécula empregada no sistema sobre a partição dos íons metálicos em SABs. Já em relação às espécies iônicas (eletrólito), existem inúmeros trabalhos investigando o efeito destas na partição do sistema. O número expressivo de trabalhos avaliando esse aspecto se justifica pela marcante influência do eletrólito formador dos SABs sobre os valores de porcentagem de extração dos íons metálicos (Chen *et al.*, 2005).

Em estudos de avaliação da influência de diferentes componentes do sistema sobre a extração/separação de íons metálicos é imprescindível executar todos os ensaios a partir de SABs de mesmo CLA. Como já é conhecido, sistemas que apresentam valores de CLA diversos possuem propriedades intensivas distintas entre si. Logo, demonstrarão comportamentos diferentes frente a partição de metais. Alguns compostos podem produzir SABs com distintas linhas binodais e, logo, uma mesma composição global pode produzir fases com diferentes propriedades termodinâmicas

intensivas, devido à distinção entre suas composições químicas (CLA). Este comportamento encontra-se ilustrado na Figura 3.12, em que estão representadas as linhas binodais de SABs compostos por PEO 2000 g.mol⁻¹ e diferentes eletrólitos (NaOH, K₂CO₃ e (NH₄)₂SO₄). Para uma mesma quantidade de polímero adicionada ao sistema, menor a quantidade de NaOH que será necessária para que ocorra o surgimento das fases termodinamicamente distintas.

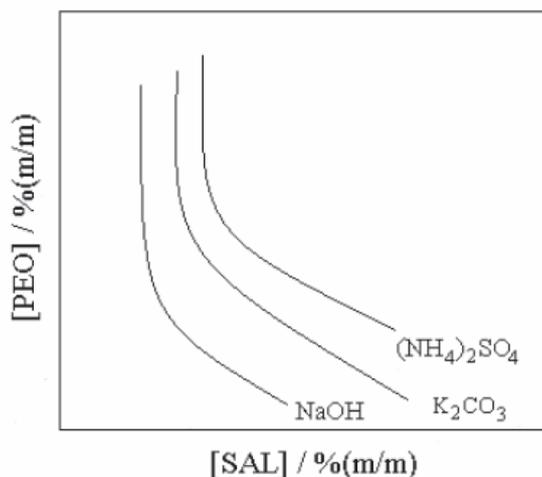


Figura 3.12 – Diagrama de fase de três SABs constituídos por PEO 2000 g.mol⁻¹ e diferentes eletrólitos (Da Silva *et al.*, 2006).

O fator temperatura do sistema pode afetar na eficiência de partição do SAB, uma vez que influencia na solubilidade e viscosidade das soluções empregadas (Tada *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2004). Entretanto, os ensaios de extração/separação de íons metálicos via SAB são executados, em geral, sem termostatização do sistema e em temperatura ambiente (25°C).

3.4.4.1. Extração de íons em SAB na ausência de agentes extratantes

Historicamente, cátions tendem a se transferir preferencialmente para a fase rica em eletrólito (Zvarova *et al.*, 1984). Na Tabela III.2 são apresentados os coeficientes de partição (D_{Me}) de alguns cátions metálicos estudados na ausência de co-solutos (agentes extratantes) em SABs formados por PEO 2000 na presença de

diferentes eletrólitos. Observa-se que os valores encontrados são normalmente baixos, independentemente do tipo de eletrólito empregado. Estudos envolvendo a remoção de actinídeos (Am^{3+} , Pu^{4+} , Th^{4+} e UO_2^{2+}) a partir de resíduos industriais - devido à alta toxicidade, mobilidade ambiental e radioatividade, características destes íons (Rogers *et al.*, 1997) - também resultaram na obtenção de valores de D_{Me} baixos (menores que a unidade), logo é necessário o emprego de um agente extrator a fim de conseguir sua remoção nos resíduos alcalinos (Pawaskar *et al.*, 1998, 1999).

Tabela III.2. Coeficiente de partição de íons Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos (Rogers *et al.*, 1995).

Eletrólito	Coeficiente de partição (D)				
	Na^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
K_2CO_3	0,0170	0,0490	0,0022	0,0043	0,0035
$(\text{NH}_4)\text{SO}_4$	0,0270	0,0510	0,0054	0,0074	0,0120
NaOH	0,0980	0,3300	0,0200	0,0220	0,0450

Já para os ânions, coeficientes de partição maiores que a unidade foram obtidos, indicando sua transferência preferencial para a fase rica em polímero, mesmo em SABs que não apresentam agentes extratantes em sua constituição (Zvarova *et al.*, 1984). O íon pertecnato (TcO_4^-), por exemplo, foi o primeiro íon metálico descoberto capaz de se concentrar preferencialmente na fase rica em polímero (Guzmán *et al.*, 1995). Assim, ao contrário dos cátions e da maioria dos ânions, o íon TcO_4^- apresenta afinidade altamente pronunciada pela fase rica em polímero ($10^{-3} < D_{\text{TcO}_4^-} < 4000$), não havendo necessidade do uso de agentes extratores para uma extração efetiva. Os estudos envolvendo a partição do ânion TcO_4^- em SAB adquirem destaque quando considerado o interesse em promover a purificação de amostras de ^{99}Tc para sua reutilização em procedimentos envolvidos na medicina nuclear, ou ainda em remover o $^{99}\text{TcO}_4^-$ de resíduos nucleares altamente alcalinos, no qual o elevado tempo de meia-vida ($t_{1/2} = 2,12 \times 10^5$ anos) e elevada mobilidade ambiental do ^{99}Tc apresentam problemas para longos tempos de estocagem, além de separar os radioisótopos de metais do grupo 1 e 2 presentes em grande quantidade em resíduos alcalinos, uma vez que estes interferem, significativamente, no processo de remoção

seletiva de outros componentes, como pertecnatato e actínídeos (Nair *et al.*, 1992; Rogers *et al.*, 1996).

O coeficiente de partição do íon TcO_4^- é diretamente influenciado pela massa molar do polímero constituinte do SAB (Rogers *et al.*, 1995; Rogers *et al.*, 1996). Outras variações na composição do SAB (e.g. concentração e natureza do eletrólito e do polímero) (Rogers *et al.*, 1995, 1996) também afetam a partição do íon pertecnatato, evidenciando o efeito clássico do aumento do CLA sobre a extração de solutos em SAB, ou seja, aumentar a diferença de composição entre as fases resultará, sempre, no incremento da diferença de propriedades termodinâmicas intensivas entre essas fases e, conseqüentemente, em aumento no coeficiente de extração (Túbio *et al.*, 2004). A descoberta desse comportamento do íon TcO_4^- impulsionou outros grupos de pesquisa a descobrirem novos íons metálicos que se concentrem preferencialmente para fase superior, como é o caso do íon ReO_4^- , que apresenta propriedades químicas semelhantes. Essa similaridade tem sido explorada utilizando-se SABs na separação dos íons $\text{ReO}_4^-/\text{MoO}_4^{2-}$ e $\text{ReO}_4^-/\text{WO}_4^{2-}$ em amostras de interesse hidrometalúrgico e radiofarmacêutico, respectivamente.

A partir de novos estudos objetivando um maior entendimento da partição de ânions em SAB (Da Silva *et al.*, 2006), em 2006, foi descoberto o ânion complexo hexacoordenado pentacianonitrosilferrato ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$), comumente conhecido na literatura como nitroprussiato (NP^{2-}). O ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$), assim como o TcO_4^- , é capaz de se transferir, espontaneamente, para a fase enriquecida em polímero. Foi proposto um modelo teórico, baseado no modelo de Haynes (Hans-Olof *et al.*, 1998) e na teoria de rede de Flory-Hüggins (Flory, 1953), para explicar o comportamento da transferência do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ em alguns SAB estudados. O modelo considera a interação intermolecular específica entre o segmento óxido de etileno (EO) do polímero e o grupo nitrosil (-NO) do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ como fator governante da partição desse ânion no SAB.

Em 2007, o desenvolvimento de novos estudos culminaram na descoberta de um outro ânion complexo que se transfere espontaneamente para a fase rica em polímero do SAB, o ânion hexanitrocobaltato ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$) (De Brito, 2007). Durante os estudos, o ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ se transferiu para a fase polimérica do SAB de forma mais intensa do que os ânions pertecnetato e nitroprussiato. O comportamento de transferência desse ânion pode ser explicado pelas interações intermoleculares

específicas entre o grupamento nitro (-NO₂) do complexo e o segmento de óxido de etileno (EO) do polímero.

Cabe ponderar que o fenômeno de transferência desses ânions complexos e demais solutos eletricamente carregados em SAB ainda não é totalmente compreendido.

Em geral, conclui-se que na ausência de um agente extrator, com exceção do íon pertecnatato e alguns ânions complexos, os demais íons metálicos (principalmente cátions) apresentaram baixos coeficientes de distribuição nos SAB estudados, devido principalmente à alta afinidade destes pela fase rica em sal. Entretanto, este comportamento de partição pode ser alterado modificando-se o tipo de ânion do sal formador do SAB ou a natureza química do polímero, assim como com a presença de co-solutos (ex: ácidos).

3.4.4.2. Extração de íons em SAB na presença de agente extratante solúvel em água

Em geral, durante o processo de partição em SABs, íons metálicos apresentam afinidade química preferencial pela fase rica em eletrólito, em detrimento da fase rica em polímero. O fato exposto afeta o processo reduzindo drasticamente a eficiência de extração. Diante desta dificuldade técnica, vários estudos de extração em SABs foram realizados objetivando analisar a influência de agentes extratantes solúveis em água sobre o coeficiente de distribuição dos íons metálicos. Na Tabela III.3 encontram-se reunidos alguns agentes extratantes orgânicos e inorgânicos solúveis em água utilizados no estudo de partição de diferentes íons metálicos em SABs. Observa-se uma tendência à aplicação de agentes extratantes orgânicos para partição de metais dos grupos 1, 2 e actinídeos, e de agentes extratante inorgânicos para a partição de metais de transição.

Tabela III.3. Agentes extratantes solúveis em água utilizados para partição de íons metálicos em SABs (Da Silva *et al.*, 2006).

Agente extrator	Íons metálicos estudados
AC ^a	Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ , Am ³⁺ , Eu ³⁺ , Cm ³⁺ , Bk ³⁺ , Cf ³⁺ , Es ³⁺ , Ce ³⁺ e Np ⁵⁺
DHPMIAA ^b	Eu ³⁺ e Am ³⁺
Éter 12-coroa-4	Sr ²⁺ e Cs ⁺
Éter 15-coroa-5	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Sr ²⁺ , Am ³⁺ , Pu ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ e Ba ²⁺
Éter 18-coroa-6	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Th ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ e Am ³⁺
Fluoreto	Nb ⁵⁺ , Tl ⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ e Cd ²⁺
Iodeto	In ³⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ⁺ , Sb ³⁺ , Tl ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Li ⁺ e Hg ²⁺
NH ₃	Cr ⁶⁺
NH ₄ SCN	Mo ⁵⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , In ³⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Hf ⁴⁺ , Sc ³⁺ e Li ⁺
Sal de nitroso R	Fe ³⁺

^aalizarina complexona, ^b1,3-diidroxifenil-metilaminodiacético.

Os agentes extratores orgânicos solúveis em água são eficientes para extração/separação de certos íons metálicos, resultando em elevados coeficientes de partição para a fase rica em polímero, além de elevada constante de estabilidade do complexo formado com íons metálicos. A estrutura das moléculas desses complexantes frequentemente apresentam anéis aromáticos e grupos funcionais sulfônicos em sua estrutura (Zvarova *et al.*, 1984; Huddleston, 1996).

O coeficiente de partição dos agentes extratantes orgânicos são influenciados diretamente pela presença de estruturas aromáticas na cadeia de suas moléculas, o que aumenta a eficiência de extração. Segundo Moody *et al.* (2005), enquanto agentes complexantes de cadeia alifática geralmente apresentam baixos valores de coeficiente de partição (*e.g.* menores que a unidade), o azul de metiltimol (AM), alaranjado de xilenol (AX) e arsenazo III possuem $D > 100$.

A discrepância nas eficiências de extração dos agentes extratantes pode ser utilizada para maximizar a separação de um grupo de íons metálicos. No caso, a ação sinérgica de dois agentes extratantes (e.g. AX e ácido hidroxietildifosfônico – HEDPA) aplicados à partição de íons diferentes (e.g. Am^{3+} e Eu^{3+} em SAB PEO 2000/ K_2CO_3) ilustra tal situação. Em alguns casos, um deles pode atuar como agente mascarante de um dos íons, potencializando a partição do outro (e.g. HEDPA, agente mascarante de Eu^{3+}) (Shkinev *et al.*, 1985).

Alguns agentes extratantes (e.g. arsenazo III, alizarina complexona (AC), AM e AX), apresentam uma distribuição quantitativa para a fase rica em PEO. Eles têm sido estudados na extração de actinídeos, lantanídeos e certos metais de transição em SAB formados por PEO e eletrólitos (e.g. sulfatos, carbonatos ou fosfatos) (Rogers *et al.*, 1993; Mao *et al.*, 2001; Shkinev *et al.*, 1995). Na Tabela III.4 encontram-se listados alguns íons metálicos extraídos na presença de agentes extratantes orgânicos com cadeia carbônica aromática em sua estrutura.

Tabela III.4. Coeficientes de distribuição de diferentes íons metálicos no SAB constituído por PEO 2000 e K_2CO_3 na presença de $0,020 \text{ mol.l}^{-1}$ de agente extratante (Shkinev *et al.*, 1995).

Íon Metálico	D_{Me}		
	Alizarina complexona (AC)	Alaranjado de xilenol (AX)	Azul de metiltimol (AM)
Am	105,8	32,2	2,50
Bk	42,5	48,2	1,42
Ce	30,2	16,9	0,069
Cf	36,8	69,6	1,10
Cm	67,6	47,4	0,95
Es	88,7	143,7	0,61
Eu	31,8	16,9	1,01
Np	0,140	0,100	0,021
Pu	13,4	0,050	0,040
U	0,050	0,019	0,030

A maioria dos íons metálicos analisados possui elevados coeficientes de distribuição (Tabela III.4). Tal fato pode ser considerado na partição seletiva dos íons

Np e U em relação aos demais íons, em SAB na presença do agente extratante AC; os íons Np, Pu e U, em SAB na presença do agente extratante AX; e os íons Ce, Np, Pu e U, em SAB na presença do agente extratante AM. Neste contexto, os íons, Ce, Np, Pu e/ou U permanecem na fase rica em eletrólito, enquanto os demais concentram-se na fase enriquecida com o polímero.

Os agentes extratantes éter 12-coroa-4, éter 15-coroa-5 e éter 18-coroa-6 também foram estudados na extração de metais dos grupos 1, 2 e actínídeos em SAB formados por polímeros e eletrólitos (Rogers *et al.*, 1995; Du *et al.*, 1993). O uso desses agentes complexantes levou em consideração sua ampla disponibilidade comercial e seletividade para os metais dos grupos 1 e 2. Entretanto, esses complexantes não particionam os íons metálicos para a fase rica em polímero, de forma eficiente, e por esta razão fornecem baixos valores de porcentagem de extração para diversos íons metálicos (Rogers *et al.*, 1994, 1995).

Foram utilizados alguns agentes complexantes inorgânicos (e.g. tiocianato - SCN^- , fosfotungstato de potássio - $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, ácido fosfotúngstico - $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{WO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e haletos - F^- , Cl^- , Br^- e I^-) em estudos de extração via SAB, com o objetivo de identificar uma transferência eficiente de íons metálicos da fase rica em eletrólito para a fase enriquecida em polímero. Esses agentes extratantes apresentam tendência a formar complexos aniônicos com os íons metálicos que, juntamente com um contra-íon (e.g. cátion do eletrólito formador do SAB), podem ser simultaneamente transferidos para fase superior (Rogers *et al.*, 1993).

Na Figura 3.13 são mostrados alguns íons metálicos extraídos em SAB constituídos por PEO 4000 e Na_2SO_4 na presença de H_2SO_4 e do agente extratante KSCN.

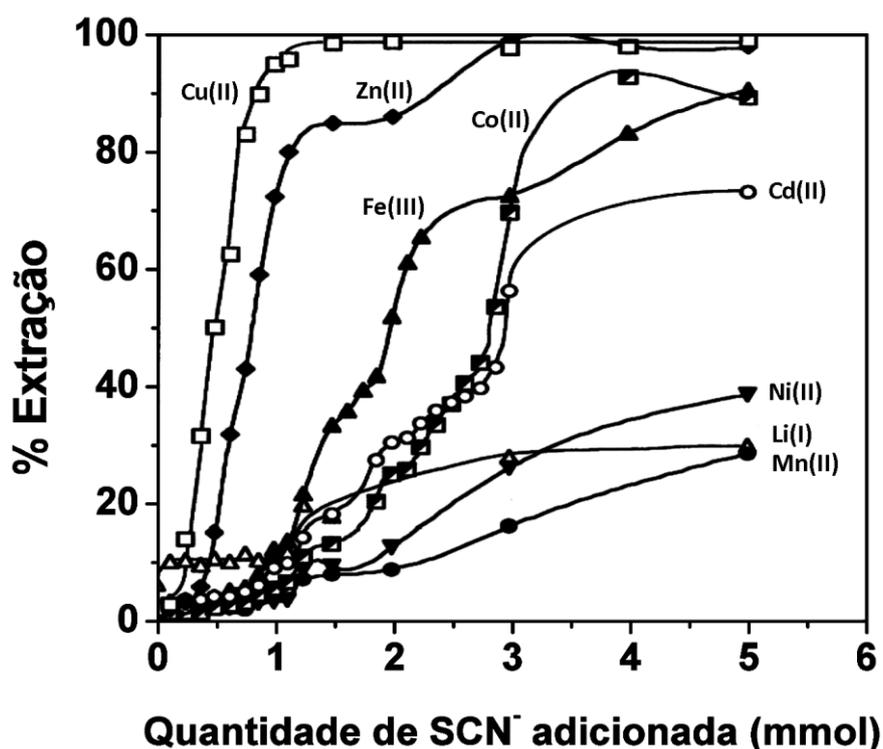


Figura 3.13 – Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50% (m/m), 6,0 g de Na₂SO₄ 20% (m/m), 0,1 g de H₂SO₄ e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg.l⁻¹ e a temperatura foi de (25±0,1)°C (Shibukawa *et al.*, 2001).

O comportamento mostrado na Figura 3.13 é interessante quando se deseja aplicar SAB no tratamento de efluentes industriais, por exemplo, onde se deseja reduzir ao máximo a concentração de metais de um dado sistema. Como observado, os íons metálicos Co(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II) são extraídos para fase superior em mais de 90%, Cd(II) em torno de 70%, enquanto os demais íons são extraídos em pelo menos de 40%.

Na Figura 3.14 são mostrados alguns íons metálicos extraídos em SAB constituídos por PEO 4000 e Na₂SO₄ na presença de H₂SO₄ e do agente extratante KI.

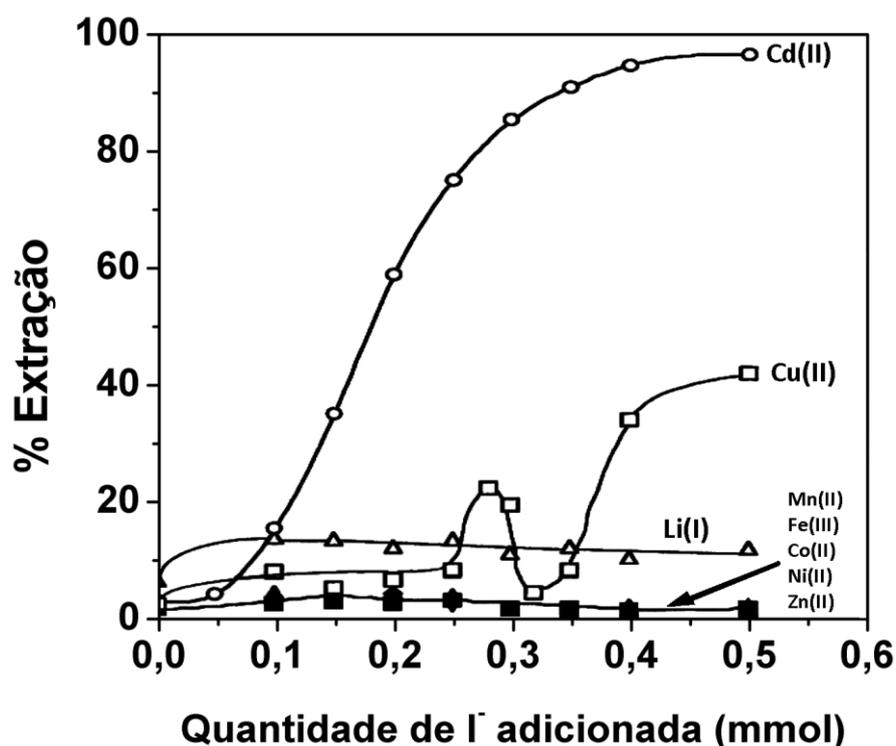


Figura 3.14 – Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50%(m/m), 6,0 g de Na₂SO₄ 20%(m/m), 0,1 g de H₂SO₄ e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg.l⁻¹ e a temperatura foi de (25±0,1)°C (Shibukawa *et al.*, 2001).

O comportamento mostrado na Figura 3.14 é interessante quando se deseja separar e pré-concentrar Cd(II) na presença de outros metais (e.g. na separação de Cd(II) e Ni(II) em rejeitos de baterias Ni-Cd utilizadas em telefones sem fio). Observa-se uma extração quantitativa do íon metálico Cd(II) para fase rica em polímero e uma extração irrelevante dos demais íons metálicos (principalmente Co(II), Ni(II) Fe(III), Mn(II) e Zn(II)), exceto para o íon metálico Cu(II) que apresentou um comportamento de extração aleatório.

O pH do meio reacional é um fator importante que influencia na extração/partição de íons metálicos em SABs, na presença de agentes extratantes solúveis em água. Complexantes tendem a apresentar estruturas químicas que podem ser carregadas positivamente (protonadas), negativamente (desprotonadas) ou eletricamente neutras, dependendo do pH do meio em que se encontram. Assim, a

amplitude de aplicação dos SAB na separação e pré-concentração de metais pode ser maximizada pela manipulação dessa variável (Visser *et al.*, 2000). Através da manipulação da acidez das fases, o íon metálico pode ser retirado da fase rica em PEO, o que ilustra a etapa de reextração do metal, subsequente à partição seletiva deste frente aos outros presentes no sistema inicial (Shkinev *et al.*, 1985).

As Figuras 3.15 e 3.16 relacionam o coeficiente de distribuição de alguns íons metálicos em função do pH em SAB constituídos por PEO 2000 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na presença dos agentes extratantes PAN (1-(2-piridilazo)-2-naftol) e TAN (1-(tiazolilazo)-2-naftol). Observa-se que os íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) podem ser separados dos íons Cd(II), Cs(I) e Eu(III) quando se emprega os agentes extratores PAN ou TAN em SAB que encontram-se em pH igual a 8, como mostrado nas Figuras 3.15 e 3.16, respectivamente.

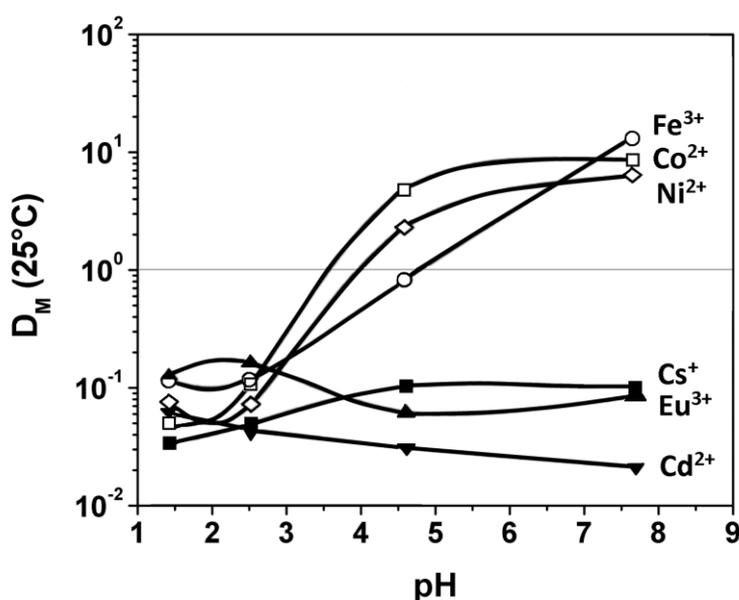


Figura 3.15 – Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 ml de PAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $3,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB (Visser *et al.*, 2001).

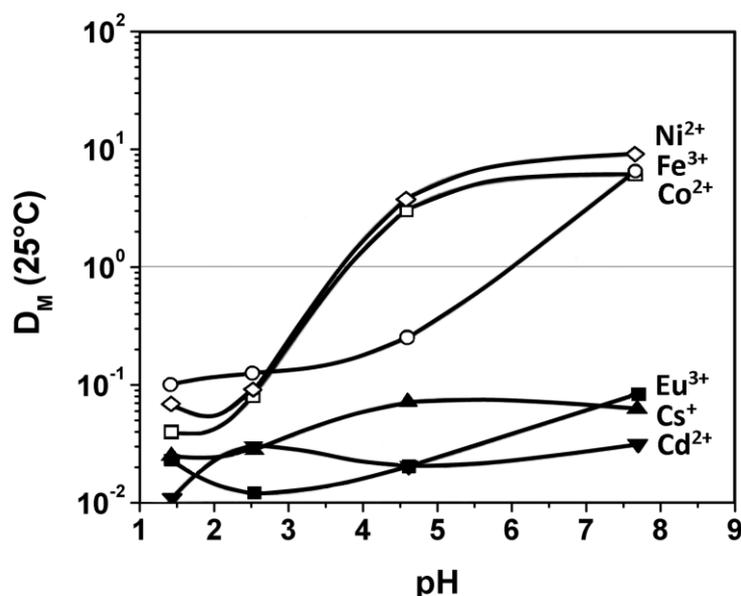


Figura 3.16 – Coeficientes de distribuição de íons metálicos medidos num SAB formado pela mistura de 1 ml de TAN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ solubilizado em PEO 2000 40 % (m/m) com 1 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $3,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Os valores de pH indicados foram medidos na fase rica em sal após a formação do SAB (Visser *et al.*, 2001).

O impacto da presença de outros componentes (*e.g.* ácidos, bases, sais ou agentes extratantes) sobre o comportamento da partição dos íons metálicos pode ser investigada através de adições controladas destes, em quantidades conhecidas, à solução estoque do polímero ou do sal. Para minimizar o gradiente de pH entre as fases, recomenda-se preparar uma solução aquosa com concentração conhecida de ácido ou base e usá-la como diluente no preparo das soluções estoque do eletrólito e do polímero (Rogers *et al.*, 1995).

Alguns agentes extratantes (*e.g.* PAN, TAN) são considerados pela literatura como solúveis em água. Porém, a solubilidade desses compostos em água é reduzida, restringindo a potencialidade de aplicação da técnica (Rogers *et al.*, 1993).

3.4.4.3. Extração de íons em SAB na presença de agente extratante ligado ao polímero

Complexantes derivados de PEO (PEO-ácido iminodiacético, PEO-tris(carboximetilato)etilenodiamina, PEO-ácido aspártico) (vide Tabela III.5) se

apresentam como uma alternativa de agentes extratantes para a partição dos íons metálicos para fase polimérica (Guzmán *et al.*, 1995). Estes compostos demonstram certa afinidade pelo íon metálico. Como resultado da reação entre estes tem-se um complexo metálico que é extraído para fase rica em polímero devido à forte afinidade dos derivados de poli(óxido de etileno) por esta fase (Lin *et al.*, 2000; Laboureau *et al.*, 1996, 1997).

Tabela III.5. Nomenclatura de fórmula estrutural de complexantes derivados do polímero PEO (Ruy, 2012).

PEO Modificado	Fórmula Estrutural
PEO-ácido iminodiacético (IDA-PEO)	$\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$
PEO-tris(carboximetilato)etileno diamina (TED-PEO)	$\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$
PEO-ácido aspártico (L-Asp-PEO)	$\text{CH}_3\text{-O-(CH-CH}_2\text{-O)-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{cases}$

Estudos baseados em ensaios de extração utilizaram um SAB formado por 14%(m/m) de PEO 8.000 e 8%(m/m) de Na_2SO_4 , para analisar a influência causada por cada um dos três complexantes derivados do PEO, indicados na Tabela III.5, sobre o coeficiente de distribuição dos íons Co(II) , Cu(II) e Ni(II) . Estes estudos resultaram em $D_{\text{Me}} > 1$ (Guzmán e Aguinaga-Diaz, 1996).

Vale ressaltar que esses derivados de PEO não são comercialmente disponíveis. Atualmente são obtidos pelo processo de síntese.

4. Materiais e Métodos

4.1. Instrumentação

Para a realização do presente trabalho foi utilizado um pHmetro (Hanna, HI 2221) equipado com eletrodo de vidro (Hanna, HI 1131) para aquisição de medidas dos valores de pH das soluções. Os SABs foram preparados por pesagens de quantidades adequadas de FS e FI utilizando-se uma balança analítica (Shimadzu, AY 220) com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. Também foram utilizados uma centrífuga (CentriBio, 80-2B), banho termostático (Solab, SL152) e um agitador magnético (Velp Scientifica, ARE). As concentrações de níquel, cálcio e magnésio na FS foram determinadas através de análise química via Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Varian, AA-240). A Tabela IV.1 apresenta os parâmetros operacionais das análises químicas via FAAS. Os padrões preparados em solução aquosa de copolímero compatível com as amostras enviadas para análise, após as devidas diluições. Busou-se, assim, manter constante a viscosidade das soluções de padrões e amostras, uma vez que tal parâmetro representa um fator de expressiva importância para a análise. Não foram quantificados os teores dos metais presentes na FI devido à alta carga de eletrólitos presentes nesta fase (e.g. sódio), acarretando erros na análise via FAAS.

Tabela IV.1. Parâmetros operacionais das análises realizadas via FAAS.

Parâmetro	Analito		
	Ni	Ca	Mg
Comprimento de onda (nm)	232,0	422,7	285,2
Corrente (mA)	5,0	5,0	5,0
Fluxo (L min^{-1})	13,30 (Ar) 2,10 (Acetileno)	11,0 (Óxido nitroso) 6,35 (Acetileno)	11,0 (Óxido nitroso) 6,63 (Acetileno)

4.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho apresentavam grau analítico e foram utilizados tais como recebido pelo fabricante, sem purificação adicional. Na construção dos SABs foi utilizado o copolímero tribloco L64 ((EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃, massa molar média de 2900 g mol⁻¹, contendo 40% de óxido de etileno) fabricado pela Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA).

Os reagentes citrato de sódio dihidratado (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O, 99,0%), sulfato de sódio monohidratado (Na₂SO₄·H₂O, 99,0%), tartarato de sódio dihidratado (Na₂C₄H₄O₆·2H₂O, 99,5%), ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95%), hidróxido de sódio (NaOH, 99%), 1-nitroso-2-naftol (1N2N, C₁₀H₇NO₂, 98%) e 1-(2-piridil azo)-2-naftol (PAN, C₁₅H₁₁N₃O, 97%) foram fornecidos pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Os reagentes sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄·6H₂O, 98%), sulfato de cálcio dihidratado (CaSO₄·2H₂O, 98%) e sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄·7H₂O, 98%) foram fornecidos pela Synth (São Paulo, Brasil). O reagente ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272, 98%) foi fornecido pela Cytec (New Jersey, EUA).

Água deionizada (Milli-Q, Millipore) foi utilizada no preparo de todas as soluções utilizadas neste trabalho.

4.3. Metodologia

A presente Dissertação de Mestrado apresenta sua metodologia organizada em duas partes: (1) Avaliação das variáveis operacionais, e (2) Purificação do licor.

Inicialmente, foram executados testes de extração de níquel na presença de cálcio e magnésio em SABs de diferentes composições e propriedades, variando-se a natureza do agente extratante e sua concentração no sistema, além do pH do meio reacional e o tipo de eletrólito formador do SAB. O objetivo dessa etapa foi investigar o comportamento da extração de níquel em diferentes condições e a seletividade do processo em relação ao cálcio e magnésio, buscando a melhor condição de recuperação do primeiro na fase superior, em detrimento dos demais.

Aplicando a condição mais favorável de pH, tipo e concentração de extratante e composição do SAB, foram realizados testes de extrações sucessivas. Nessa etapa do

estudo, o sistema foi alimentado uma única vez com o licor e, a partir disso, etapas sucessivas de extração foram realizadas. Após a primeira etapa de extração, a fase inferior remanescente foi utilizada na segunda etapa, colocando-a em contato com uma nova fase superior. O mesmo procedimento foi adotado para os estágios subsequentes, alcançando a quinta extração, na qual foi utilizada a fase inferior remanescente da quarta extração. Buscou-se, nessa etapa, potencializar a extração seletiva de níquel no licor e otimizar o processo através de extrações sucessivas, aplicando os parâmetros considerados ótimos pelos testes anteriores. Em todos os experimentos descritos até então foram consideradas adições de licor original no SAB correspondentes a um fator de diluição de 80 vezes.

Em um segundo momento do trabalho, baseando-se na rotina de experimentos adotada até então, inclusive os parâmetros otimizados, foram realizados testes de extração sucessiva aplicando-se o licor original como solvente da solução estoque do eletrólito formador do SAB. Buscou-se com essa alteração no procedimento eliminar o fator de diluição do licor. Na prática industrial, a diluição do licor a ser alimentado nos reatores pode ser desvantajosa e acarretar custos adicionais associados a uma nova etapa, a qual demandaria tanto equipamentos e espaço físico, quanto insumos (água) e mão-de-obra.

Em todos os testes foi utilizada uma solução sintética sulfúrica que reproduz os licores industriais, detalhado no item 4.3.1.

4.3.1. Preparo do licor sintético sulfúrico

Para a realização dos testes de extração foi preparada uma solução sintética sulfúrica, em pH 2,00, contendo os íons metálicos estudados nesse trabalho (níquel, cálcio e magnésio) em níveis de concentração semelhantes aos encontrados nos licores industriais obtidos no processo de lixiviação ácida sobre pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*), quando aplicado à minérios lateríticos de níquel. A composição desse licor sintético é apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Composição química do licor sintético sulfúrico usado no estudo.

Elemento	Concentração (mol L⁻¹)	Concentração (g L⁻¹)
Ni ²⁺	1,5000	88,0
Ca ²⁺	0,0130	0,5
Mg ²⁺	0,0625	1,5
SO ₄ ²⁻	1,5755	151,2

Para o preparo do licor sintético foram utilizados somente reagentes em grau analítico, considerando suas respectivas purezas. Os reagentes estão descritos no item 4.2, juntamente com suas respectivas especificações. Como solvente das soluções foi utilizada água Milli-Q. Após a pesagem das massas dos reagentes, em balança analítica, as mesmas foram solubilizadas em béquer pela adição de 100 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico 0,01 mol.L⁻¹. Após a solubilização dos reagentes, a solução foi centrifugada para remoção de eventuais sólidos em suspensão, sendo a solução resultante armazenada para os testes de extração posteriores. Para cada procedimento de extração foi realizada uma requantificação da composição do licor via Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry - FAAS).

4.3.2. Composição do SAB

Para o preparo dos ensaios de extração aplicando o SAB, soluções aquosas estoque de copolímero e eletrólito foram preparadas, pesando-se quantidades apropriadas de cada reagente, em balança analítica de precisão, nas respectivas concentrações desejadas para cada tipo de SAB (Tabela IV.2). Os valores de pH atribuído a cada ensaio corresponde ao pH da água utilizada como solvente no preparo das soluções estoque de copolímero e eletrólito.

Durante a rotina dos experimentos, de um modo geral, os sistemas foram obtidos através da mistura, em tubos de ensaio, de massas iguais das soluções estoque de copolímero e eletrólito em pH apropriado para o respectivo teste. Essas soluções foram preparadas com o auxílio de um pHmetro, de acordo com a composição global desejada. Em um experimento típico utilizado neste trabalho, SABs

constituídos por 2,0g de solução de copolímero e 2,0g de solução de eletrólito foram preparados.

Tabela IV.2. Concentrações em %(m/m) de polímero (w_p) e sal (w_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para os SABs estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados (Andrade *et al.*, 2011; Rodrigues *et al.*, 2009).

CLA / %(m/m)	Global		FS		FI	
	w_p	w_s	w_p	w_s	w_p	w_s
L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O						
37,34	20,96	8,25	39,27	4,61	2,65	11,90
L64 + Na₂SO₄ + H₂O						
33,55	17,76	5,84	34,31	3,10	1,21	8,58
L64 + C₆H₅Na₃O₇.2H₂O + H₂O						
36,58	19,21	7,06	37,15	3,47	1,28	10,66

4.3.3. Testes preliminares de extração

Nos ensaios iniciais, para avaliação das variáveis operacionais, foram realizados testes de extração com o objetivo de investigar o comportamento da partição de níquel em diferentes condições e a seletividade do processo em relação ao cálcio e magnésio, buscando a melhor condição de recuperação do primeiro na fase superior em detrimento dos demais.

Durante os testes preliminares, SABs de diferentes composições foram testados, variando-se a natureza do agente extratante e sua concentração no sistema, além do pH do meio reacional e o tipo de eletrólito formador do SAB.

Para a execução dos testes de extração foram utilizadas soluções de copolímero contendo diferentes quantidades de extratante, de acordo com cada ensaio. Os SABs foram obtidos pela mistura de massa definidas e equivalentes de soluções copoliméricas e salinas em tubo apropriado. Considerando um experimento

típico, o SAB era composto por 2,0 g de solução aquosa de extratante e copolímero, e 2,0 g de solução de eletrólito.

O licor foi adicionado posteriormente ao SAB em quantidade igual para todos os testes (50 mg), via pesagem em balança analítica. Logo, considerando a massa final do SAB como sendo a soma das massas de solução de copolímero e extratante, de solução salina e de licor adicionado, a composição final do sistema apresentava uma concentração de licor aproximadamente 80 vezes menor que a concentração do licor original.

Após a pesagem de todos os componentes do sistema, os tubos foram agitados manualmente por 3 minutos e centrifugados a 2000 rpm durante 20 minutos para acelerar o processo de separação de fases. Posteriormente, o tubo foi mantido em banho termostático a 25°C por certo intervalo de tempo (10 min) para que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico.

Uma alíquota da fase superior de cada sistema foi recolhida e diluída. Em seguida as concentrações dos íons metálicos foram determinadas via Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS). Todos os dados referentes à fase inferior foram obtidos através do fechamento do balanço de massa.

Todos os testes foram realizados em triplicata.

A porcentagem de extração (% E) dos íons metálicos foi calculada através da equação 4.1:

$$\%E = 100 \frac{n_{Me}^{FS}}{n_{Me}^T} \quad (4.1)$$

onde n_{Me}^{FS} é o número de mols de íon metálico Me na fase superior e n_{Me}^T é o número total de mols de íon metálico Me no sistema.

O coeficiente de distribuição (D_{Me}) dos íons metálicos é dado pela equação 4.2:

$$D_{Me} = \frac{C_{Me}^{FS}}{C_{Me}^{FI}} \quad (4.2)$$

onde C_{Me}^{FS} é a concentração do íon metálico na fase superior e C_{Me}^{FI} é a concentração do íon metálico na fase inferior.

Considerando a definição de concentração (equação 4.3),

$$C_i = \frac{n_i}{m} \quad (4.3)$$

onde n_i é o número de mols da espécie i na solução e m é a massa total da solução, pode-se reescrever a equação 4.2 da seguinte forma (equação 4.4):

$$D_{Me} = \frac{\frac{n_i^{FS}}{m^{FS}}}{\frac{n_i^{FI}}{m^{FI}}} \quad (4.4)$$

onde n_i^{FS} e n_i^{FI} representam o número de mols do íon metálico i presente nas fases superior e inferior, respectivamente, e m^{FS} e m^{FI} representam a massa das fases superior e inferior, respectivamente.

Considerando sistemas constituídos por fases de massa equivalente ($m^{FS} = m^{FI}$), obtém-se:

$$D_{Me} = \frac{n_i^{FS}}{n_i^{FI}} \quad (4.5)$$

Dividindo o numerador e o denominador da equação anterior pelo número de mols total do íon metálico no sistema (n_i^T), e aplicando o conceito de percentagem de extração (equação 4.1), obtém-se:

$$D_{Me} = \frac{\frac{n_i^{FS}}{n_i^T}}{\frac{n_i^{FI}}{n_i^T}} = \frac{\%E^{FS}}{\%E^{FI}} \quad (4.6)$$

onde $\%E^{FS}$ e $\%E^{FI}$ representam a percentagem de extração do íon metálico nas fases superior e inferior, respectivamente.

Aplicando o conceito de balanço de massas para a %E:

$$\%E^{FS} + \%E^{FI} = 100 \quad (4.7)$$

$$\%E^{FI} = 100 - \%E^{FS} \quad (4.8)$$

Substituindo (4.8) em (4.6):

$$D_{Me} = \frac{\%E^{FS}}{100 - \%E^{FS}} \quad (4.9)$$

Nesse trabalho foram aplicados somente sistemas compostos por massas iguais de fase superior e inferior. Logo, foi empregada a equação 4.9 para obter o coeficiente de distribuição de cada íon metálico presente no licor sulfúrico.

O fator de separação (β_{Me1Me2}), calculado para cada par de íons metálicos, foi obtido pela equação 4.10:

$$\beta_{Me1Me2} = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}} \quad (4.10)$$

onde D_{Me1} é o coeficiente de distribuição do íon metálico 1, o qual se deseja extrair para a fase superior, e D_{Me2} o coeficiente de distribuição do íon metálico 2, o qual se deseja manter na fase inferior.

4.3.4. Efeito da natureza e concentração de extratante

A porcentagem de extração (%E) dos íons metálicos em diferentes tipos e concentrações de extratante foi investigada. Foram testados os extratantes ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272), 1- nitroso-2-naftol (1N2N) e 1-(2-piridil azo)-2-naftol (PAN). Para cada ensaio foi incluído um teste similar, porém na ausência de extratante. A concentração máxima de cada extratante foi obtida experimentalmente por testes de solubilidade na solução copolimérica utilizada. A Tabela IV.3 apresenta os valores testados para cada tipo de extratante.

Tabela IV.3. Concentrações de extratante utilizadas nos testes de extração.

Extratante	Concentrações no SAB (mmol kg ⁻¹)					
	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Cyanex 272	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
1N2N	0,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0
PAN	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

4.3.5. Influência do pH do meio reacional

A influência do pH do meio reacional sobre a %E dos metais foi avaliada. Para o ajuste do pH da água deionizada foram utilizadas soluções de NaOH ou H₂SO₄. Em seguida, para o preparo das soluções de copolímero e eletrólito, constituintes do SAB, empregaram-se as soluções aquosas, cujos valores de pH foram previamente ajustados, como solvente. Foram testados os seguintes valores iniciais de pH: 1,00; 6,00 e 11,00. Não foi realizado controle de pH do meio reacional durante os ensaios devido a limitações técnicas (e.g. alta concentração de eletrólitos na FI).

4.3.6. Efeito da natureza do eletrólito formador

Outro fator analisado nos testes de extração foi a influência do eletrólito formador do SAB sobre a %E dos íons metálicos. Foram estudados os sais tartarato de sódio (Na₂C₄H₄O₆), citrato de sódio (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) e sulfato de sódio (Na₂SO₄).

4.3.7. Teste de extrações sucessivas

A partir dos testes preliminares de extração, obteve-se a condição considerada mais favorável para natureza do agente extratante e sua concentração no SAB, pH do meio reacional e composição do SAB (tipo de eletrólito formador). Aplicando estas condições, foi realizado um teste de extração em etapas sucessivas.

Para a realização desse teste foi preparado, inicialmente, um SAB composto por 15,0 g de solução de copolímero contendo o extratante na concentração ótima, e 15,0 g de solução salina, em tubo de centrífuga do tipo Falcon. Em seguida, as etapas dos testes preliminares foram reproduzidas (adição de 375 mg de licor sulfúrico,

agitação manual por 3 minutos, centrifugação e repouso em banho termostático), assim como já descrito no item 4.3.3.

Novamente, uma alíquota da fase superior de cada sistema foi recolhida e diluída. Em seguida, as concentrações dos íons metálicos foram determinadas via FAAS. Todos os dados referentes à fase inferior foram obtidos através de fechamento do balanço de massas. Os testes foram realizados em triplicata. A fase inferior foi recolhida cuidadosamente e reservada para a segunda etapa de extração.

Um novo SAB foi preparado, composto por 10,0 g de uma nova fase superior contendo o extratante (na concentração ótima do mesmo), e 10,0 g da fase inferior, recolhida na etapa anterior. Então, repetiu-se todo o procedimento de extração, quantificando as concentrações dos íons metálicos na fase superior via FAAS e recolhendo a fase inferior, reservando-a para a próxima etapa de extração.

Todo o procedimento descrito foi repetido por mais 3 vezes, somando-se 5 etapas sucessivas de extração.

A porcentagem de extração global ($\%E_g$) dos íons metálicos foi calculada através da equação 4.11:

$$\%E_g = 100 \frac{n_{Me}^{FST}}{n_{Me}^T} \quad (4.11)$$

onde n_{Me}^{FST} é o somatório do número de mols de íon metálico na fase superior das três etapas e n_{Me}^T é o número total de mols de íon metálico no sistema.

O coeficiente de distribuição global (D_{Me}^g) dos íons metálicos foi obtido pela equação 4.12:

$$D_{Me}^g = \frac{\%E_g^{FS}}{100 - \%E_g^{FS}} \quad (4.12)$$

onde $\%E_g^{FS}$ é a porcentagem de extração dos íons metálicos na fase superior.

O fator de separação global, calculado para cada par de íons metálicos, foi obtido pela equação 4.13:

$$\beta_{Me1Me2} = \frac{D_{Me1}^g}{D_{Me2}^g} \quad (4.13)$$

onde D_{Me1}^g é o coeficiente de distribuição global do íon metálico 1, o qual se deseja extrair para a fase superior, e D_{Me2}^g é o coeficiente de distribuição global do íon metálico 2, o qual se deseja manter na fase inferior.

4.3.8. Purificação do Licor

Na etapa final dos experimentos, a composição do SAB foi alterada com o intuito de eliminar o efeito da diluição do licor, observada nos experimentos anteriores. Nesses testes, a solução salina que era adicionada ao tubo de ensaio para formar o SAB foi substituída pelo próprio licor original. Previamente, foram realizados testes para constatar a efetiva formação do SAB nestas condições. A separação das fases foi confirmada com sucesso, apresentando a ressalva de um tempo maior de separação de fases.

Inicialmente, foram realizados testes empregando-se o licor original (sem sofrer diluições), nos quais a variável pH do meio reacional foi analisada. O pH do licor original foi ajustado para os valores 2,00; 4,00 e 6,00. Valores de pH superiores aos citados são impraticáveis devido à precipitação dos metais contidos no licor na forma de hidróxidos, relacionados à baixa solubilidade destes. Os parâmetros de avaliação da eficiência da operação foram obtidos via FAAS, de forma semelhante aos experimentos anteriores. Buscou-se, com a realização desses testes, identificar o valor de pH do meio reacional que se apresentasse mais favorável à extração seletiva do níquel, sem aplicar diluições ao licor original.

Em seguida, todo o procedimento descrito para o experimento de extrações sucessivas utilizando o licor diluído (item 4.3.7) foi reproduzido, substituindo a solução estoque de eletrólito pelo licor original na formação do SAB. Novamente, foram obtidos 5 estágios sucessivos de extração. Os parâmetros de avaliação da eficiência da operação foram obtidos via FAAS, de forma semelhante aos ensaios anteriores.

5. Resultados e Discussão

A discussão dos resultados obtidos nessa Dissertação, assim como a metodologia apresentada, encontra-se estruturada em duas partes, sendo elas: (1) Etapa preliminar de avaliação das variáveis operacionais, e (2) Purificação do licor.

Na primeira parte, foram analisadas as seguintes variáveis: natureza e concentração do extratante no sistema, pH do meio reacional e composição do SAB (eletrólito formador). Buscou-se, assim, compreender a influência dessas variáveis na extração dos metais presentes no licor sintético de lixiviação de níquel, empregando-se a técnica de extração conhecida como Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB). Diante dos resultados, foram identificadas as condições operacionais ótimas para extração dos metais, as quais foram reproduzidas nos testes seguintes que simulavam uma rota industrial de extrações em estágios sucessivos, a partir do licor sulfúrico, visando potencializar a extração seletiva de níquel em relação aos outros metais presentes no licor.

Em todos os testes executados nessa fase preliminar aplicou-se a metodologia de adição de massas de licor sulfúrico em quantidades específicas ao SAB, tais que se atingiam fatores de diluição de aproximadamente 80 vezes. Acreditava-se com isso que as perturbações sobre as variáveis operacionais do SAB (massa total do SAB, pH do meio reacional, proporção entre as massas das fases), devido à adição posterior do licor sintético, sofreriam variações desprezíveis, uma vez que a massa adicionada representaria pouco mais de 1% da massa total do sistema.

Já na etapa de Purificação do licor, como já discutido, objetivando a aplicação industrial para esse trabalho, concluiu-se por alterar a metodologia dos experimentos.

Na nova metodologia, a solução estoque do eletrólito formador do SAB foi substituída pelo licor sulfúrico, buscando assim eliminar o fator diluição, considerado até então. Os parâmetros operacionais utilizados foram reproduzidos das condições ótimas obtidas empiricamente na etapa preliminar, exceto o pH do meio reacional. Previamente, foram realizados testes para constatar a efetiva formação do SAB nestas condições. A separação das fases foi confirmada com sucesso, apresentando a ressalva de um tempo maior de separação de fases.

Como agora o efeito da adição do licor nas condições operacionais do SAB não poderia mais ser desprezado, devido à massa considerável deste adicionada ao

sistema, um novo experimento foi proposto com o objetivo de analisar a influência do pH do meio reacional sobre a extração seletiva dos metais contidos na amostra. Foram testados valores de pH ácidos (2,00; 4,00 e 6,00), já que em valores de pH básicos, os metais precipitavam sob a forma de hidróxidos, inviabilizando o teste e a prática industrial. O pH do licor foi ajustado previamente à formação do SAB.

Nas condições ótimas para natureza e concentração do extratante (etapa preliminar) e pH do meio reacional (etapa final), e utilizando o licor sintético como substituto da solução estoque de eletrólito na formação do SAB, foram realizados testes que simulavam uma rota industrial de extrações em estágios sucessivos, visando potencializar a extração seletiva de níquel em relação aos outros metais presentes no licor.

5.1. Quantificação do licor sintético sulfúrico empregado nos ensaios

Durante todos os testes de extração executados foi empregada solução sintética sulfúrica, em pH 2,00. Esta solução continha os íons metálicos estudados (níquel, cálcio e magnésio) em níveis de concentração semelhantes aos encontrados nos licores industriais, obtidos no processo de lixiviação ácida sobre pressão (HPAL – *High Pressure Acid Leaching*), quando aplicado a minérios lateríticos de níquel. A composição deste licor sintético é apresentada na Tabela IV.1.

Durante a preparação do licor sintético, foi observada a precipitação de um sólido de coloração branca, o que justificou a etapa de centrifugação e separação do sobrenadante a ser utilizado nos experimentos.

Embasado na identificação da cor branca do sólido precipitado e na composição química do licor sintético, foi levantada a hipótese de que esta substância seria constituída por sulfato de cálcio e/ou sulfato de magnésio. O sulfato de níquel é verde e apresenta solubilidade em água (65g/100 mL de água, a 20°C) relativamente mais elevada frente aos demais metais, cálcio (0,24g/100 mL de água, a 20°C) e magnésio (25,5g/100 mL de água, a 20°C), também presentes no licor. Logo, é improvável que o constituinte do sólido branco precipitado seja níquel. Ainda, considerando o fato de que a solubilidade em água do sulfato de cálcio ser menor que a de sulfato de magnésio, espera-se uma predominância de cálcio na composição do

precipitado. A presença de magnésio também pode ocorrer, mas possivelmente mediante coprecipitação com o cálcio.

As operações hidrometalúrgicas de lixiviação de minérios contendo níquel e cálcio em meio aquoso na presença de elevadas concentrações de sulfato apresentam uma tendência característica. A solubilidade do sulfato de cálcio tende a diminuir com o aumento da concentração de sulfato de níquel e com a redução da temperatura. A Figura 5.1 apresenta os resultados de um estudo sobre a relação entre a solubilidade do sulfato de cálcio e a concentração do sulfato de níquel, quando se faz variar a concentração deste último entre 0 e 1,4 mol L⁻¹, em soluções sintéticas contendo estes compostos, além de 0,2 mol L⁻¹ de Fe(SO₄)_{1,5}; 0,15 mol L⁻¹ H₂SO₄; 0,3 mol L⁻¹ LiCl, considerando ampla faixa de temperatura (Dutrizac, 2006).

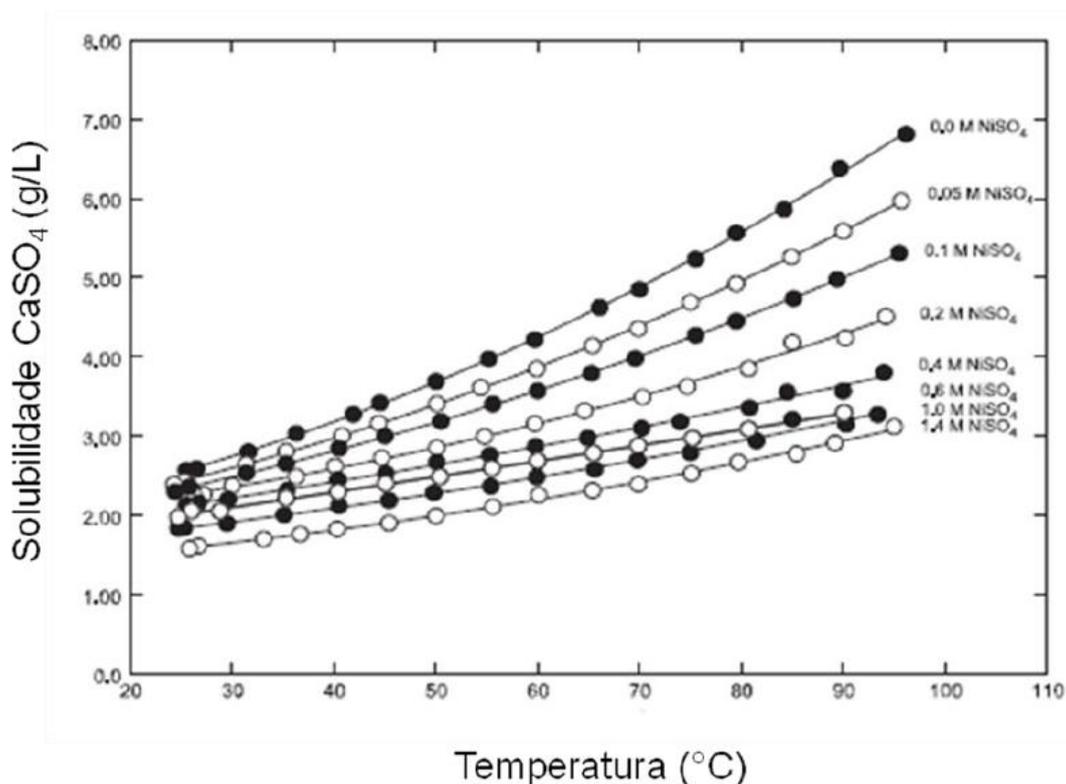
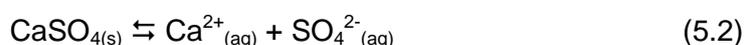
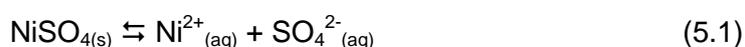


Figura 5.1 – Efeito da variação da concentração de sulfato de níquel sobre a solubilidade do sulfato de cálcio em soluções sintéticas contendo estes compostos, além de 0,2 mol L⁻¹ de Fe(SO₄)_{1,5}; 0,15 mol L⁻¹ H₂SO₄; 0,3 mol L⁻¹ LiCl (Dutrizac, 2006).

Podem ser encontradas três formas polimórficas de sulfato de cálcio, sendo elas: gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanita ou hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) e anidro (CaSO_4) (Hand, 1977). Nos estudos relacionados com os resultados apresentados na Figura 5.1 foi identificada a substância gipsita como precipitado formado em todas as soluções sintéticas, via difração de raios X. Logo, pode ser constatado que o aumento da concentração de sulfato de níquel nas soluções sintéticas, conforme mostrado pela equação 5.1, desloca o equilíbrio da reação estequiométrica, mostrada pela equação 5.2, para a esquerda, favorecendo a precipitação de CaSO_4 , diminuindo a concentração de Ca^{2+} em solução aquosa, através do efeito do íon comum.



Em estudo recente realizado por Guimarães (2014) utilizando-se licor sintético sulfúrico similar ao empregado no presente trabalho, a formação de precipitado branco gelatinoso com características idênticas também foi observada. Análises do sólido cristalino utilizando-se espectroscopia Raman comprovaram a tendência proposta por Dutrizac (2006), ou seja, o precipitado formado no licor sintético corresponde à gipsita.

Previamente a cada experimento realizado, uma alíquota do licor sintético foi coletada e encaminhada para análise química via FAAS. Os valores médios das concentrações dos metais contidos no licor são mostrados na Tabela V.1.

Tabela V.1. Composição química inicial do licor sintético sulfúrico usado no estudo, após análise química via FASS.

Elemento	Concentração (mol L^{-1})	Concentração (g L^{-1})
Ni^{2+}	$1,36 \pm 0,07$	80 ± 4
Ca^{2+}	$0,011 \pm 0,001$	$0,44 \pm 0,04$
Mg^{2+}	$0,058 \pm 0,003$	$1,42 \pm 0,08$

Diante das concentrações iniciais dos metais presentes no licor sintético, apresentadas na Tabela IV.1, ficam evidenciadas discrepâncias em relação aos

valores apresentados na Tabela V.1, ou seja, entre os valores previstos e os efetivamente quantificados via FAAS. Estas variações se mostraram mais pronunciadas quando analisados os valores para as concentrações de Ca (aproximadamente 12%), mas também podem ser observadas para as concentrações de Ni e Mg (aproximadamente 9% e 5%, respectivamente). Para Ca, tal variação pode ser relacionada à precipitação de gipsita, discutida anteriormente. Já em relação a Ni e Mg, as variações observadas podem ser atribuídas à co-precipitação destes (e.g. via adsorção), na precipitação de gipsita. Outro fator passível de contribuição para estes desvios encontrados está relacionado ao erro analítico da diluição necessária para a análise por absorção atômica e/ou procedimento de preparo da solução.

5.2. Avaliação das variáveis operacionais

Nessa etapa foram realizados ensaios de extração para analisar a influência das variáveis operacionais (i) natureza e concentração do agente extratante, (ii) pH do meio reacional, e (iii) composição do SAB (natureza do eletrólito formador). Esses testes preliminares foram realizados fazendo-se a adição de licor sintético ao SAB, o que resultou em uma diluição do licor de aproximadamente 80 vezes.

Primeiramente foram executados nove ensaios de extração nos quais foram investigadas a aplicação de três tipos de extratantes, sendo eles, Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), 1N2N (1-nitroso-2-naftol) e PAN (1-(2-piridil azo)-2-naftol), além da influência da concentração destes no SAB sobre a extração dos metais contidos no licor. A concentração máxima dos respectivos agentes extratantes no SAB foi obtida a partir de testes de solubilidade destes na solução estoque de copolímero tribloco L64 (macromolécula empregada neste trabalho), já que o agente extratante seria solubilizado nesta solução previamente à formação do sistema. Além disso, o pH do meio reacional também foi analisado, sendo testados os valores 1,00, 6,00 e 11,00.

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam as curvas de extração para níquel, cálcio e magnésio, obtidas nos testes iniciais realizados, em função da concentração dos agentes extratantes Cyanex 272, 1N2N e PAN, respectivamente, no SAB, nos diferentes valores de pH do meio reacional. A concentração do extratante foi variada entre zero (ausência de extratante) e o valor máximo de solubilidade para cada um destes.

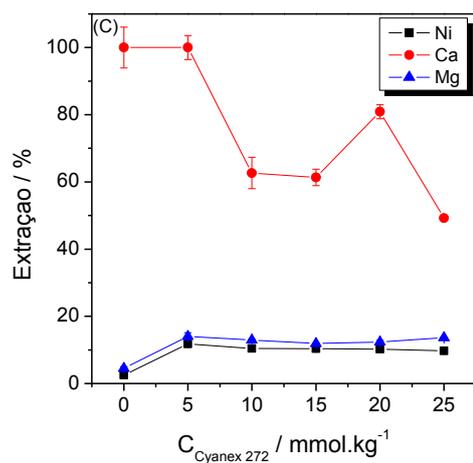
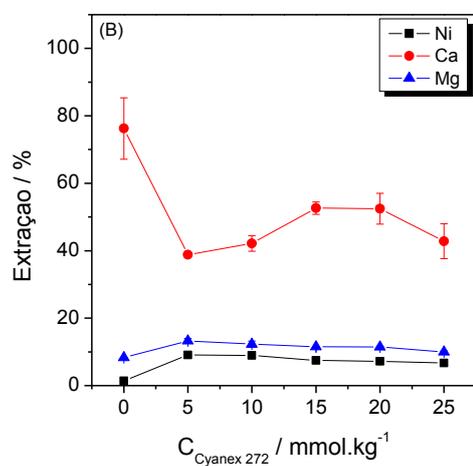
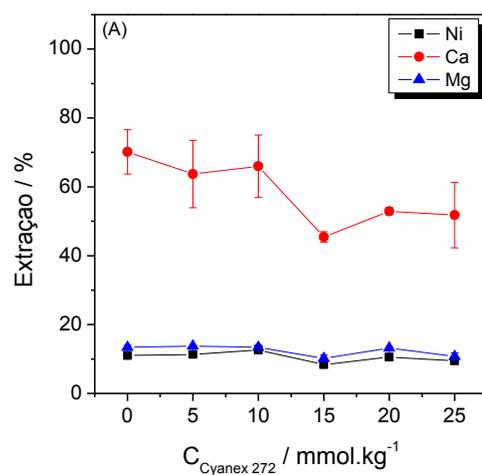


Figura 5.2 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Cyanex 272, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).

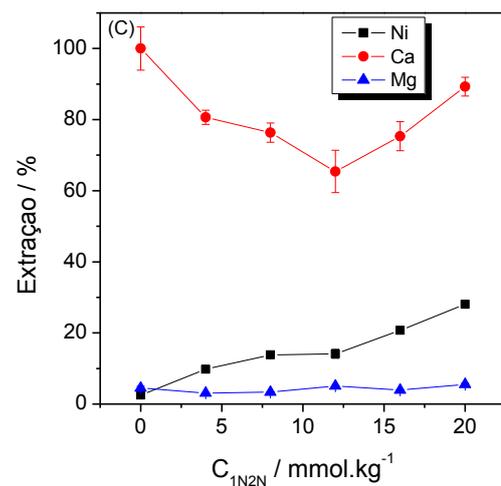
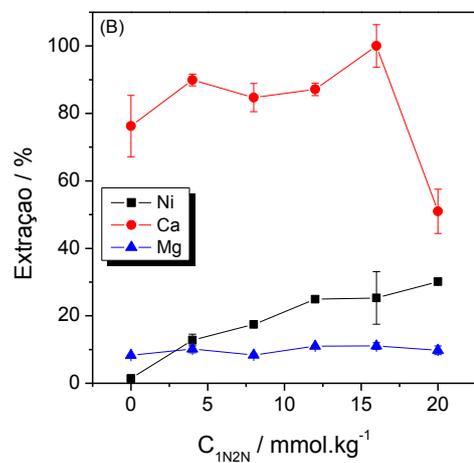
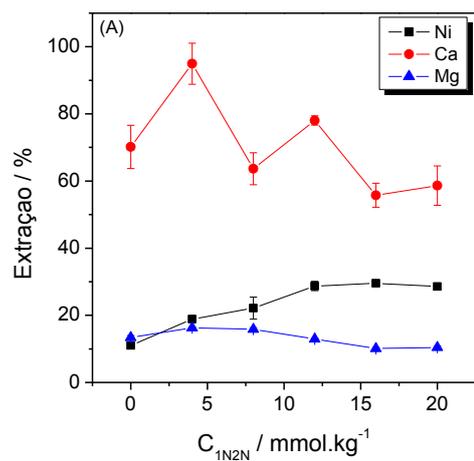


Figura 5.3 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).

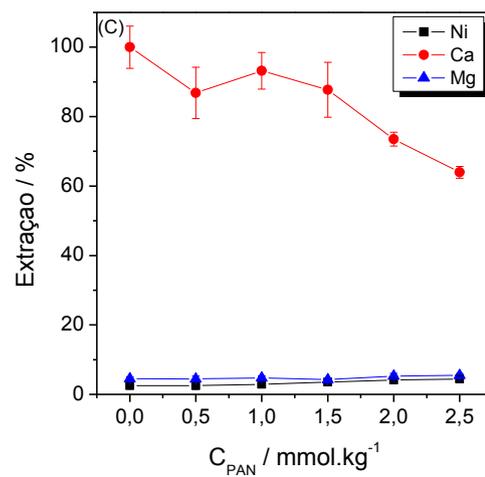
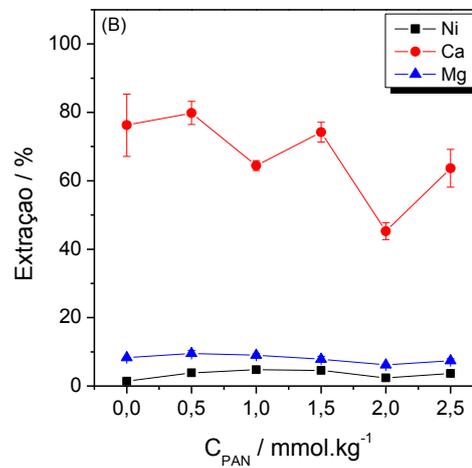
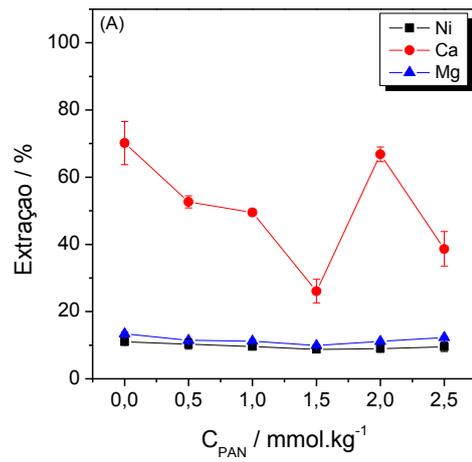


Figura 5.4 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante PAN, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).

As máximas relações molares entre extratante e metal obtidas para Cyanex 272 ($n_{\text{Cyanex 272}}/n_{\text{Ni}} = 1,47$; $n_{\text{Cyanex 272}}/n_{\text{Ca}} = 181,82$; $n_{\text{Cyanex 272}}/n_{\text{Mg}} = 34,48$), 1N2N ($n_{1\text{N}2\text{N}}/n_{\text{Ni}} = 1,18$; $n_{1\text{N}2\text{N}}/n_{\text{Ca}} = 145,45$; $n_{1\text{N}2\text{N}}/n_{\text{Mg}} = 27,59$) e PAN ($n_{\text{PAN}}/n_{\text{Ni}} = 0,15$; $n_{\text{PAN}}/n_{\text{Ca}} = 18,18$; $n_{\text{PAN}}/n_{\text{Mg}} = 3,45$) evidenciam uma limitação técnica da metodologia. Para os três extratantes, a baixa relação molar entre estes e o metal Ni levanta a hipótese de ter ocorrido uma deficiência de extratante no sistema, refletindo na baixa extração deste metal. Pode-se inferir que, em um cenário no qual a disponibilidade de extratante se apresentasse de forma mais expressiva, a extração deste metal seria potencializada. Para o extratante PAN a situação se mostra mais crítica, podendo ser associada aos resultados insatisfatórios obtidos para a extração de Ni. Tal situação pode ser associada à baixa solubilidade destes extratantes em solução estoque de polímero e à carga expressiva de metal Ni no licor sulfúrico.

A partir da análise das curvas de extração apresentadas nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 fica evidenciada a influência das variáveis natureza/concentração do agente extratante e pH do meio reacional sobre a extração dos metais contidos no licor sulfúrico. Estes fatores são discutidos separadamente, em seguida.

5.2.1. Efeito da natureza e concentração do agente extratante no SAB

A interpretação das curvas de extração mostradas nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 revela que o efeito da concentração de extratante sobre a extração dos metais não segue um padrão para os três extratantes testados. Em comum, observou-se uma extração relativamente maior de cálcio, associado à baixa extração de níquel e magnésio. Assim, os comportamentos para cada metal são comentados a seguir.

A partir da análise das curvas de extração para Ni fica evidenciado a maior afinidade pelo extratante 1N2N no SAB em relação aos demais reagentes. Tem-se, na Figura 5.3, a maior extração obtida para este metal (%E = 30,1%) entre todos os testes. Tem-se, também, que a extração de Ni aumenta com o aumento na concentração do extratante 1N2N, independentemente do pH da fase aquosa, como se evidencia na Figura 5.5, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) para valores de pH 1,00; 6,00 e 11,00.

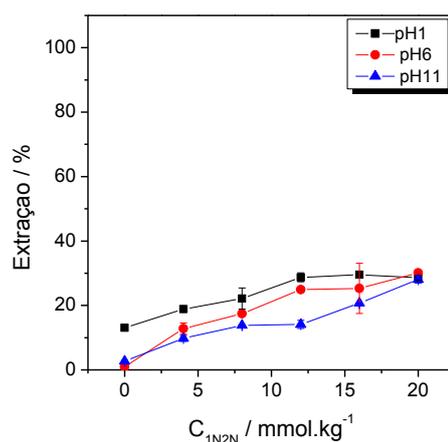
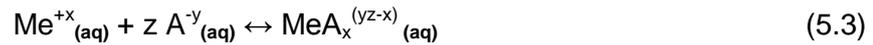


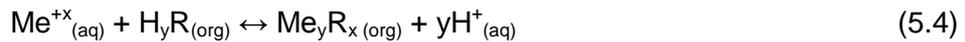
Figura 5.5 – Extração de Ni(II) em função da concentração do extratante 1N2N, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m), para diferentes valores de pH.

Considerando o pH 11,00, por exemplo, a extração de Ni sofre um acréscimo considerável, passando de uma extração baixa na ausência de extratante 1N2N (%E = 2,71%) até ser alcançada uma extração bem mais expressiva na concentração máxima de 1N2N no SAB (%E = 28,03%). Comportamento semelhante pode ser observado para as curvas de extração para o pH 1,00 e pH 6,00.

A relação observada entre a concentração do 1N2N no SAB e a extração do metal Ni pode ser compreendida analisando os fatores principais que governam a extração de metais no SAB. Primeiramente, deve ser levada em consideração a competição entre o ânion do eletrólito formador do SAB (*e.g.*, tartarato) e do extratante pela complexação do metal (*e.g.*, 1N2N). Tal competição pode ser estabelecida considerando outras espécies no sistema, devido à alta carga de eletrólitos presente neste. Existe uma relação de proporcionalidade direta entre a diferença dos valores de constante de equilíbrio (*K*) destes complexos metálicos (metal-ânion do eletrólito formador do SAB e metal-extratante) e a predominância destes. Ou seja, quanto maior a diferença entre os valores de *K* para os complexos metal-ânion do eletrólito formador do SAB e metal-extratante, mais favorecida será a formação do complexo metálico com o responsável pelo valor de *K* mais expressivo, seja este o ânion do eletrólito formador ou o extratante catiônico. A equação 5.3 mostra a interação genérica entre o íon metálico (Me^{+x}) e o ânion do eletrólito formador (A^{-y}) na formação do complexo metálico ($MeA_x^{(yz-x)}$):



enquanto que a equação 5.4 mostra a interação entre o metal (Me^{+x}) e um extratante catiônico genérico (H_yR) na formação do complexo (Me_yR_x):



Outro fator responsável pela extração de íons metálicos no SAB é a interação com o complexo formado entre o íon metálico e o complexante (eletrólito e/ou extratante) e a macromolécula presente na fase superior do SAB (e.g., L64). Considerando a equação 5.4, à medida que a concentração de extratante aumenta no sistema, a reação se desloca no sentido de formação de complexo metal-extratante, segundo o Princípio de Le Chatelier. Em geral, os extratantes catiônicos apresentam baixa solubilidade em água, sendo tal característica refletida em um alto caráter hidrofóbico do complexo metal-extratante formado (Rodrigues, 2012). Com isso, o complexo formado se concentra na fase superior, rica em L64 (copolímero tribloco), haja vista a grande quantidade de micelas presentes nesta. Tais micelas, buscando a estabilidade em meio aquoso, se estruturam em uma morfologia composta por coroa externa hidrofílica e um núcleo hidrofóbico, sendo este capaz de solubilizar as espécies insolúveis em água (e.g., complexo metal-extratante) (Alexandridis *et al.*, 1994; Patel *et al.*, 2007; Mao *et al.*, 2001). Tal afinidade entre complexo-macromolécula, termodinamicamente favorável, viabiliza a extração de íons metálicos que não apresentem altos valores de K para o complexo metal-extratante. Isto porque, à medida que a pouca quantidade de complexo formado é transferida para a fase superior, o equilíbrio da reação (equação 5.4) é deslocado no sentido de favorecer a formação de mais complexo metálico (Hamley, 1998; Mao *et al.*, 2001; Lopes e Watson, 1998; Foster *et al.*, 1996).

Em relação aos outros extratantes, Cyanex 272 e PAN, tal proporcionalidade se mostra sutil, podendo ser observado nas curvas de extração de Ni e Mg uma tendência à constância na extração dos metais em relação à variação da concentração dos respectivos extratantes, como mostrado na Figura 5.6, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) para valores de pH 1,00, 6,00 e 11,00.

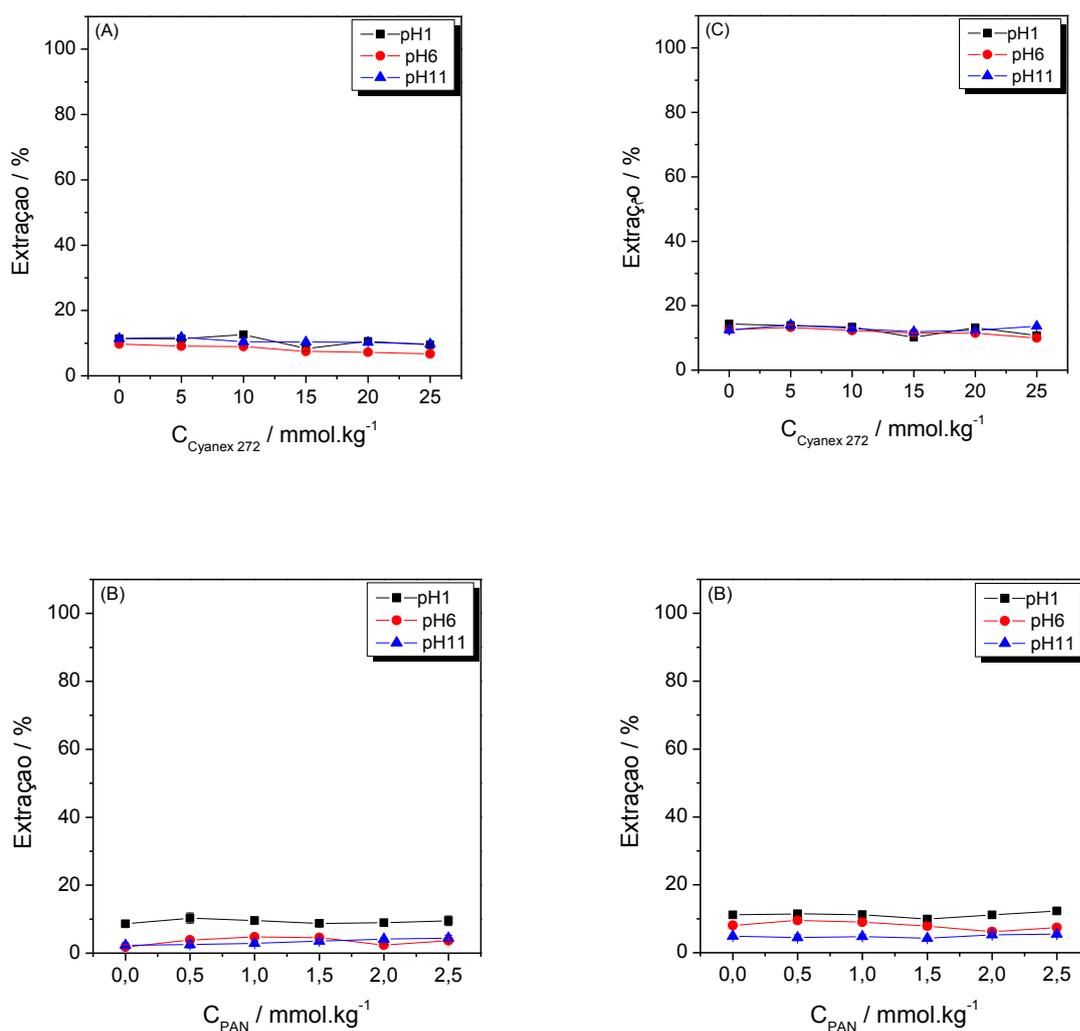


Figura 5.6 – Relação entre a extração de Ni(II) [curvas A e B] e de Mg(II) [curvas C e D] e a concentração dos extratantes Cyanex 272 e PAN, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) para diferentes valores de pH.

Pela análise da Figura 5.6, considerando as curvas de Ni e Mg em pH 11,00, por exemplo, os valores de extração obtidos giram em torno de 10% e 13%, respectivamente, para o extratante Cyanex 272, e 3% e 5%, respectivamente, para o extratante PAN. As variações observadas dentro de cada curva não ultrapassam 13% em relação à média, exceto para a curva de Ni, empregando PAN em pH 11,00, cuja essa variação máxima alcançou 33,7%, devido aos baixos valores obtidos, elevando o erro relativo. Logo, a tendência à constância apresentadas por estas curvas pode ser assumida sem prejuízos para as discussões posteriores.

A análise das curvas de extração de Ca, apresentadas nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 mostram um comportamento bem discrepante em relação aos resultados obtidos para Ni e Mg. A Figura 5.7 apresenta as curvas de extração do íon Ca, organizadas segundo cada extratante, considerando os três valores de pH estudados neste trabalho, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m). A partir desta, a visualização do comportamento das curvas de extração do Ca e a relação destas com as variáveis natureza do extratante e sua concentração no SAB, além do pH do meio reacional se apresenta de forma mais clara.

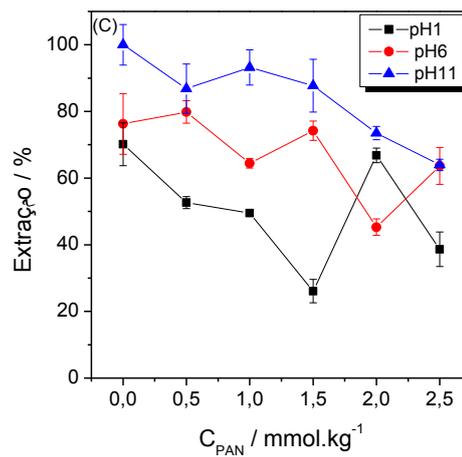
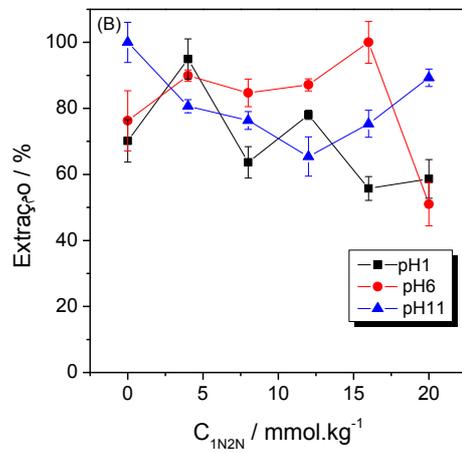
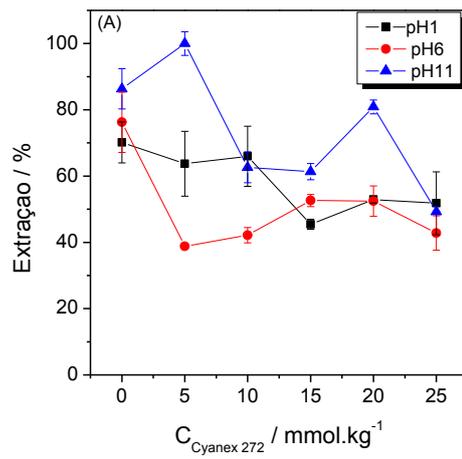


Figura 5.7 – Relação de proporcionalidade inversa entre a extração de Ca(II) e a concentração do extratante Cyanex 272 (A), 1N2N (B) e PAN (C), em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) para diferentes valores de pH.

Observa-se que o metal Ca apresenta %E mais elevados para ensaios executados na ausência de extratante. Foram alcançados valores de %E próximos de 100% em alguns experimentos, como em sistemas aplicando o pH 6,00 (97,34%) e pH 11,00 (99,95%). Tal situação se mostra interessante, pelo ponto de vista operacional, já que o agente extratante é um dos responsáveis pelo custo considerável da metodologia apresentada, juntamente com a macromolécula (L64). Ambos são empregados em soluções, acarretando a utilização de quantidades reduzidas. Entretanto, como constatado, a possibilidade de extração de um dos metais sem o emprego de nenhuma quantidade de extratante representa uma vantagem competitiva para a metodologia proposta.

Outro fato observado a partir das curvas de extração de Ca (Figura 5.7) diz respeito ao padrão de proporcionalidade inversa mostrado entre a extração deste metal e a concentração do extratante no SAB. Para o sistema aplicando PAN como extratante (Figura 5.7 - C) em pH 11,00, por exemplo, a extração de Ca apresenta uma queda expressiva, passando de um valor elevado na ausência do extratante (%E ~ 100%) até alcançar um valor inferior para a concentração máxima deste extratante no sistema (%E = 63,95%). A relação inversa entre a extração de Ca e a concentração de extratante no SAB pode ser constatada tanto para os três extratantes quanto para todos os valores de pH estudados. Em todos os casos, é nítida a tendência de queda na extração de Ca com o aumento da concentração de extratante no SAB.

O fenômeno observado pode ser associado à baixa solubilidade do CaSO_4 (0,24 g/100 mL de água, à 20°C), em relação ao MgSO_4 (25,5 g/100 mL de água, à 20°C) e NiSO_4 (65 g/100 mL de água, à 20°C).

Uma possível justificativa para tal fenômeno seria a formação de um par iônico entre o metal Ca e alguma espécie presente no sistema, não identificada neste trabalho. O composto formado apresentaria maior afinidade pela FS, potencializando a extração deste metal.

Outra hipótese pode ser levantada, uma vez que a fase inferior do SAB é rica em eletrólitos, na competição entre estes pela solubilidade, o metal Ca é desfavorecido tanto pela sua baixa solubilidade, quanto pela presença de outros eletrólitos mais solúveis que ele, incluindo o eletrólito formador do SAB. Como alternativa, o metal Ca apresentaria a tendência de se encaminhar para a fase superior, haja vista que esta apresenta uma quantidade muito menor de eletrólitos competindo pelas moléculas de água. Tal fato justificaria a separação de Ca, mesmo

na ausência de extratante. Como já discutido, tal comportamento não é comumente observado experimentalmente para cátions metálicos. Além disso, a queda na extração de Ca com o aumento da concentração de extratante no SAB pode estar relacionada à adição de um novo composto químico (agente extratante), o qual tende a competir com o íon Ca pela sua solubilização na fase superior. Assim, disputando com um novo componente, a proporção destes íons capazes de se dirigir para a fase superior diminui à medida que a concentração de extratante aumenta no sistema, como observado na Figura 5.7.

Para confirmar tais hipóteses, um ensaio de extração foi proposto, variando-se a proporção entre as massas de fase superior e inferior (m_{FI}/m_{FS}) compreendido entre 1, 2 e 4. A Figura 5.8 apresenta os resultados obtidos neste experimento.

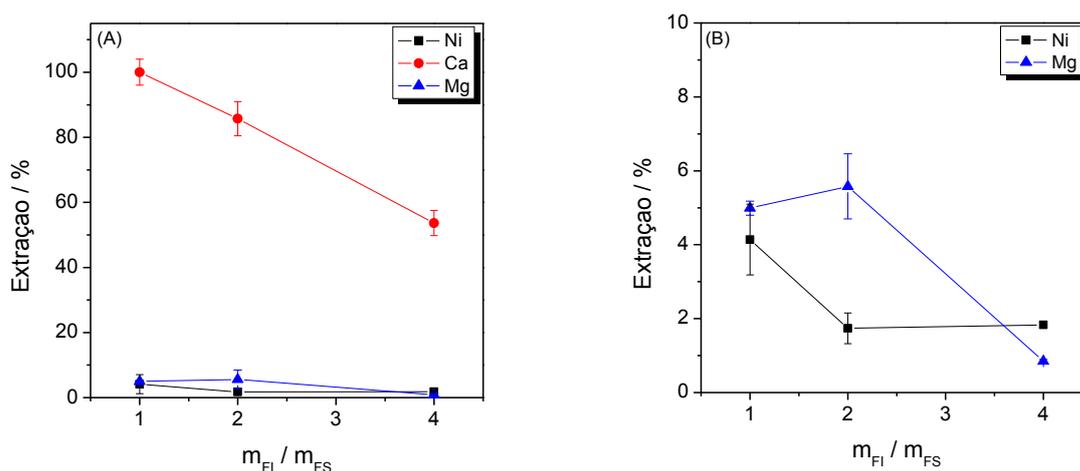


Figura 5.8 – Efeito da proporção entre as massas de FI e FS na extração de Ca(II) [A], Ni(II) e Mg(II) [B] em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m), na ausência de extratante, em pH 11,00.

Analisando a Figura 5.8, diante de uma redução proporcional na massa de fase superior observa-se uma redução marcante na extração do íon Ca^{2+} (A), passando de um valor expressivo para a razão $m_{FI}/m_{FS} = 1$ (%E ~ 100%), até atingir um valor bem inferior para uma razão entre as massas das fases quadruplicada, ou seja, $m_{FI}/m_{FS} = 4$ (%E = 53,65%). Tal fenômeno observado no ensaio está de acordo com a hipótese desenvolvida (comportamento linear), já que uma menor massa de fase superior

representa menor massa de água disponível para a solubilização dos íons Ca^{2+} nesta fase, reduzindo a proporção destas espécies para a fase superior.

Ainda analisando a Figura 5.8, em escala reduzida, tal discussão se aplica também à extração de Ni^{2+} e Mg^{2+} (B). O primeiro metal passou de uma extração de 4,14% ($m_F/m_{FS} = 1$) para 1,83% ($m_F/m_{FS} = 4$), enquanto, no mesmo cenário, para o segundo metal a queda foi de 4,99% ($m_F/m_{FS} = 1$) para 0,85% ($m_F/m_{FS} = 4$). O impacto menos pronunciado da variação da proporção entre as massas das fases sobre a extração destes metais pode ser atribuído à maior solubilidade dos seus respectivos sais em água. Ou seja, estes metais tendem a se solubilizar em maior escala na fase inferior em relação ao cálcio.

O experimento confirma, também, a hipótese do aumento da concentração de extratante no SAB impactar negativamente na extração de Ca, pois uma redução na massa de fase superior seria análoga a um aumento na concentração deste extratante, reduzindo a massa de água disponível para solubilizar os íons Ca^{2+} .

5.2.2. Efeito do pH do meio reacional

O efeito do pH sobre a extração dos metais Ca, Mg e Ni contidos no licor também é mostrado nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 para os extratantes Cyanex 272, 1N2N e PAN, respectivamente. Não se observou efeito significativo nas extrações de Mg e Ni, assim, o íon Ca^{2+} foi escolhido para a avaliação deste parâmetro experimental (vide Figura 5.9) por ter sido o metal mais sensível à variação de pH do meio reacional estudado. Vale ressaltar que o pH representado na Figura 5.8 corresponde ao valor de pH da água que foi utilizada como solvente no preparo das soluções estoque de L64 e eletrólito, conforme descrito no item 4.3.2.

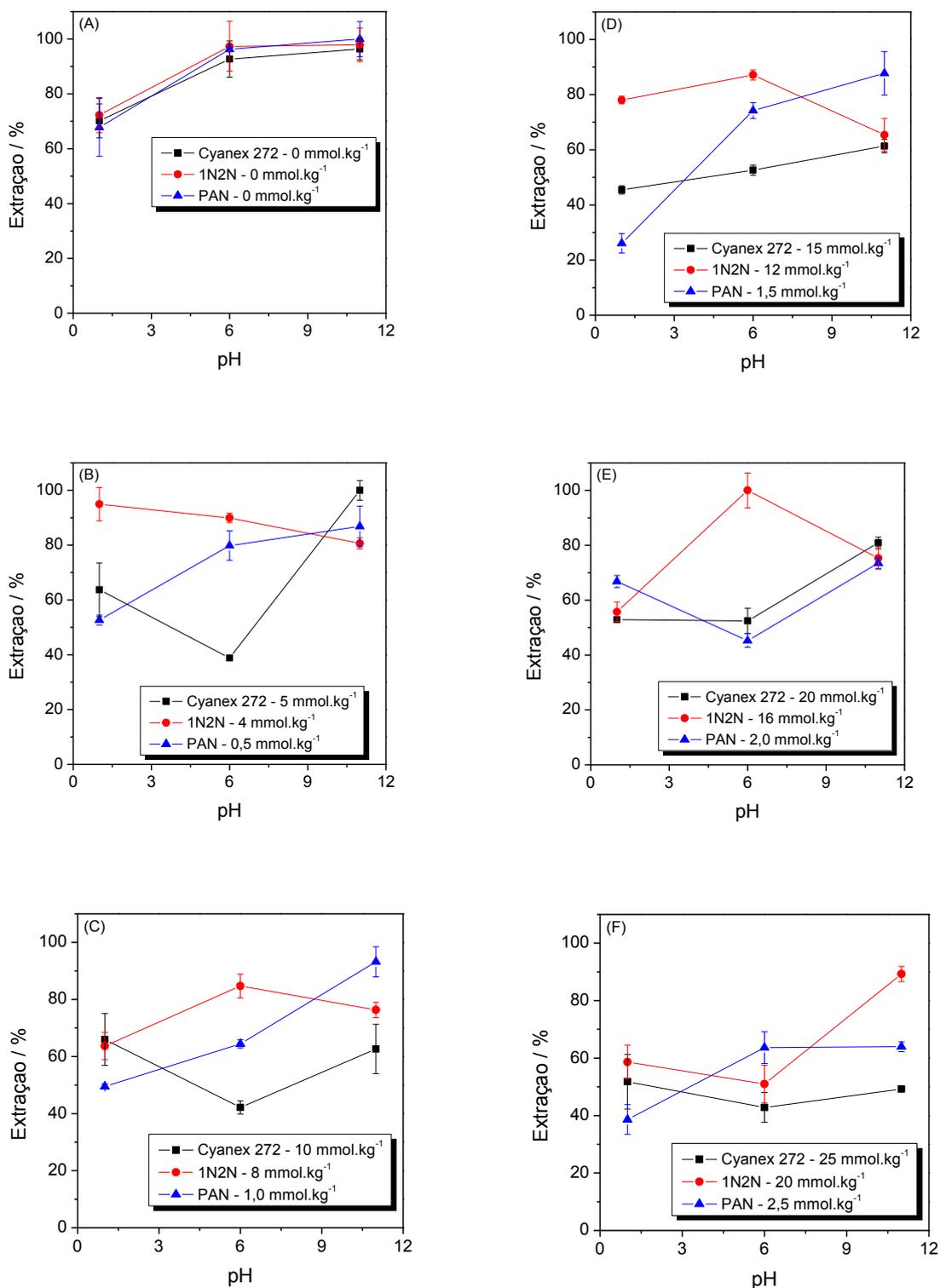
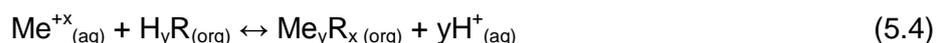


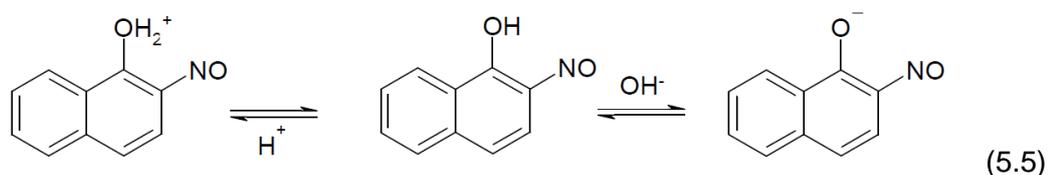
Figura 5.9 – Efeito do pH na extração de Ca(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando diferentes extratantes, em diferentes concentrações no SAB, variando desde a ausência de extratante (A) até sua concentração máxima (F), passando por pontos intermediários (B a E).

Como pode ser observado nas Figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.9, de um modo geral, a extração dos metais é favorecida para valores de pH mais elevados (alcalinos). Este comportamento, observado em praticamente todas as curvas apresentadas na Figura 5.9 pode ser atribuído à interação entre o íon metálico e o extratante, conforme apresentado na equação 5.4:



Pela equação 5.4, a interação entre o íon metálico e o extratante catiônico causa a acidificação do meio. Em valores de pH mais altos, os íons $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ liberados durante a reação de complexação são consumidos pelas hidroxilas presentes em excesso no meio básico. Como resultado, a reação se desloca para o sentido de formação do complexo metal-extratante, favorecendo a extração do metal.

Outro fator que sustenta o fato observado na Figura 5.9 está relacionado ao comportamento do extratante em função do pH do meio. Alguns extratantes, como é o caso do 1N2N, podem se apresentar, em equilíbrio, sob a forma protonada, neutra ou desprotonada, em função do pH do meio em que se encontram. Por exemplo, a Equação 5.5 apresenta o equilíbrio entre as espécies de extratante 1N2N em função do pH do meio reacional.



A equação 5.5 mostra que a presença dos íons hidroxila no meio ocasiona a desprotonação da molécula do extratante 1N2N, de acordo com seu pK_a (7,63) (Rodrigues *et al.*, 2008). A espécie formada, apresentando carga negativa, apresenta interação mais intensa com o íon metálico. Assim, a formação do complexo metal-1N2N é favorecida.

Em meio neutro, quando a molécula 1N2N se apresenta com carga líquida próxima a zero, o principal sítio de interação desta com o íon metálico é a hidroxila. Esta apresenta uma interação menos intensa com o íon metálico, refletindo em uma menor extração deste. Entretanto, quando em meio ácido, a hidroxila passa a se apresentar na forma protonada, adquirindo carga positiva. Com isso, sua interação com o cátion metálico, também de carga positiva, é reduzida, dificultando a reação e complexação entre eles, o que reflete em uma menor extração do íon metálico.

Tal discussão desenvolvida para o extratante 1N2N pode ser atribuída aos outros extratantes estudados neste trabalho (Cyanex 272 e PAN), haja vista que estes também são extratantes catiônicos, sofrendo influências similares do pH do meio em que estão solubilizados.

Em relação ao comportamento do Ca na ausência de extratante, foi observado que este é dependente do pH do meio reacional. Entretanto, a discussão elaborada acima não se aplica a tal situação. Pela Figura 5.9 (A), fica claro que, em pH 1,00, quando a espécie tartarato se encontra na forma protonada, a extração de Ca apresenta valores menores (%E = 71,06%) em relação ao pH 6,00 (%E = 95,42%) e 11,00 (%E = 98,08%), quando o mesmo se apresenta na forma desprotonada (aniônica). Logo, a forma aniônica da espécie tartarato estabelece uma interação menos efetiva com os íons Ca, deixando-os disponíveis para interagir com a FS, rica em água e com carga reduzida de eletrólitos competindo com estes por solubilização. Enquanto isso, a espécie protonada (neutra) interage de forma mais intensa com estes íons, forçando a permanência destes na FI. Tal discussão também pode ser realizada em relação ao polímero formador do sistema. Em pH 1,00, quando o polímero L64 se encontraria protonado, devido ao excesso de íons $H^+_{(aq)}$, a interação entre esta espécie, presente na FS, e os íons Ca seria menos efetiva se comparada à interação estabelecida em pH 6,00 e 11,00. No cenário empregando este último, devido à baixa concentração dos íons $H^+_{(aq)}$, a desprotonação do polímero L64 ocorreria em maior extensão, potencializando a interação desta espécie com os íons Ca. Como as espécies protonada (pH baixo) e desprotonada (pH alto) se apresentam em maior proporção na FS, uma interação mais intensa entre a espécie predominante do polímero e os íons Ca proporciona uma extração maior deste metal no sistema. Tal discussão corrobora com os valores de extração apresentados anteriormente.

5.2.3. Análise de seletividade na extração dos metais

A seletividade dos extratantes na separação dos metais contidos no licor sintético foi obtida através do fator de separação (β_{Me1Me2}), calculado para cada par de íons metálicos. Este fator pode ser encontrado a partir da equação 4.10:

$$\beta_{Me1Me2} = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}} \quad (4.10)$$

onde D_{Me1} é o coeficiente de distribuição do íon metálico 1, o qual se deseja extrair para a fase superior, e D_{Me2} o coeficiente de distribuição do íon metálico 2, o qual se deseja manter na fase inferior.

Como já discutido anteriormente, o metal Ca se mostrou passível de extração em um único estágio, na ausência de extratante. Tal fato representa uma vantagem competitiva para a técnica empregada. Já os metais Mg e Ni, principalmente este último, se mostraram passíveis de extração, levando em consideração uma relação de dependência e proporcionalidade direta entre a extração destes e a concentração do extratante no SAB.

Diante do exposto, para confirmação da discussão realizada sobre as curvas de extração, foram obtidos os fatores de extração entre Ca e Ni ($\beta_{Ca/Ni}$) e Ca e Mg ($\beta_{Ca/Mg}$). Assim, pode-se analisar a seletividade da extração de Ca em relação aos outros metais. Além disso, foi calculado o fator de separação entre Ni e Mg ($\beta_{Ni/Mg}$), buscando verificar a seletividade entre a separação destes, considerando um segundo estágio, após a extração de Ca na ausência de extratante, a partir de um licor contendo majoritariamente os metais remanescentes.

A Figura 5.10 apresenta os logaritmos dos fatores de separação para cada um dos ensaios preliminares realizados empregando o extatante Cyanex 272 nos três valores de pH investigados neste trabalho.

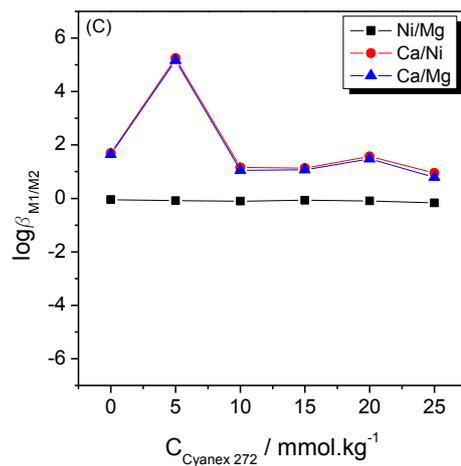
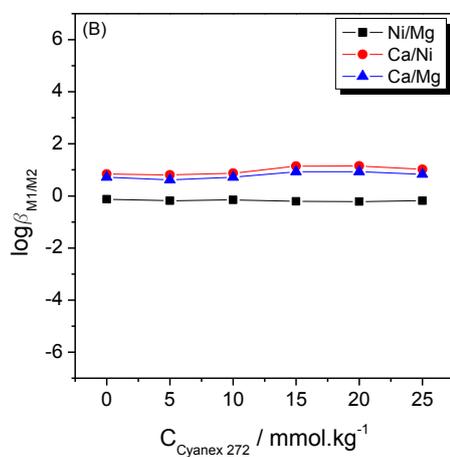
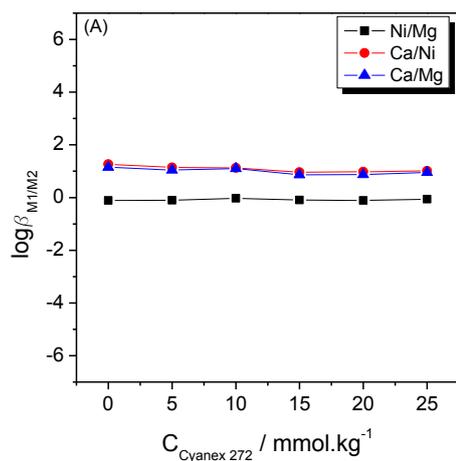


Figura 5.10 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*) utilizando-se o extratante Cyanex 272, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).

Para o extratante Cyanex 272, os valores obtidos para $\log \beta_{Ni/Mg}$ se mostraram muito baixos, próximos de zero, sendo todos eles negativos. Tal fato evidencia uma sutil preferência na extração de Mg preferencialmente a Ni. Os resultados encontrados nos ensaios iniciais (sem extratante) para os valores de pH 1,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,11$), pH 6,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,13$) e pH 11,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,04$), mostram que o extratante Cyanex 272 não se mostrou seletivo entre os metais Ni e Mg. Os resultados encontrados nos ensaios finais (concentração máxima de extratante no sistema) para os valores de pH 1,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,06$), pH 6,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,19$) e pH 11,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,17$), reforçam a baixa seletividade do Cyanex 272 na separação entre os metais Ni e Mg. Além disso, os perfis de constância das curvas $\log \beta_{Ni/Mg}$ em relação às concentrações de Cyanex 272 no SAB demonstram que esses parâmetros não se relacionam proporcionalmente. Ou seja, os resultados obtidos no ensaio inicial (sem extratante) e final (concentração máxima de extratante) não apresentaram variações. Logo, o extratante Cyanex 272 não se mostrou um extratante eficiente na separação destes dois metais, apresentando baixos valores de extração, tanto para Ni (%E ~ 10%) quanto para Mg (%E ~ 12%), além de baixa seletividade entre estes ($\log \beta_{Ni/Mg} \sim 0$), independentemente da concentração do extratante no sistema empregado no ensaio.

A maior extração de Ca na ausência de extratante mostrada nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 é reforçada pela maior seletividade desta separação (Figura 5.10), tanto para Ni quanto para Mg, nas mesmas condições operacionais, principalmente em pH 1,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 1,26$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 1,15$) e pH 11,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 1,69$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 1,65$). A variação observada para o pH 6,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 0,84$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 0,71$), apesar de estar dentro do erro experimental, pode ser atribuída às condições do ensaio. Ou seja, durante o ensaio não foi feito nenhum ajuste de pH do meio reacional, o que o torna mais vulnerável à variações durante o experimento.

Considerando o emprego do extratante 1N2N a 5mmol kg^{-1} em pH 11,00, foi observado um ponto fora da tendência encontrada para os demais estudados, apresentando seletividade bem superior, tanto na separação Ca/Ni ($\log \beta_{Ca/Ni} = 5,25$) quanto para a separação Ca/Mg ($\log \beta_{Ca/Mg} = 5,17$). Tal discrepância não corrobora

com os resultados encontrados para %E, que apresenta tendência clara de redução na extração de Ca com o aumento da concentração do extratante no SAB.

A Figura 5.11 apresenta os logaritmos dos fatores de separação para cada um dos ensaios preliminares realizados empregando o extratante 1N2N, nos três valores de pH investigados neste trabalho.

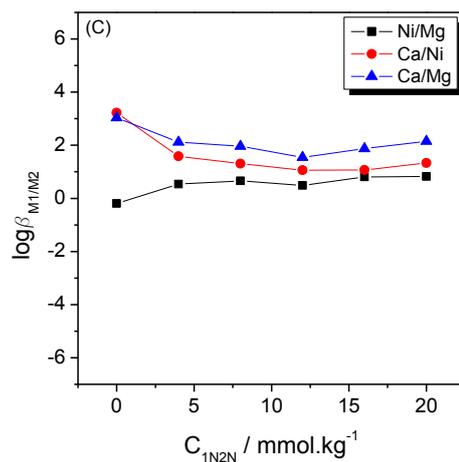
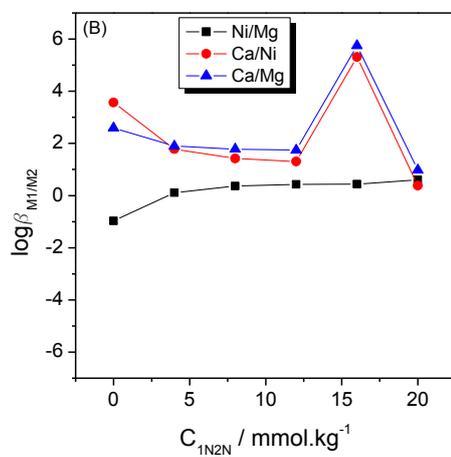
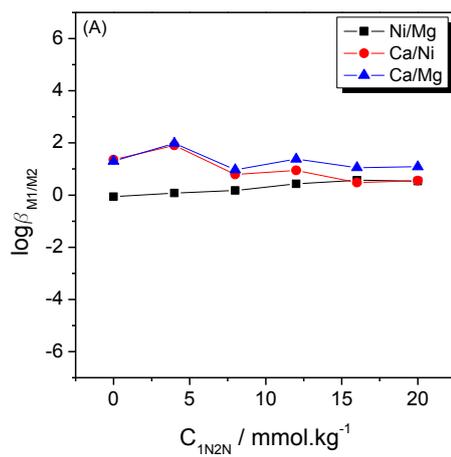


Figura 5.11 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante 1N2N, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).

No caso do extratante 1N2N, a seletividade da separação entre o Ni e o Mg se mostra dependente da concentração do extratante no sistema. Para os ensaios iniciais (ausência de extratante), assim como para o Cyanex 272, os resultados mostram uma leve vantagem para a extração do Mg em relação ao Ni ($\log \beta_{Ni/Mg} < 0$). À medida que a concentração de 1N2N aumenta no sistema, pode ser observado um acréscimo na seletividade da separação, atingindo seu valor máximo para o ensaio final (concentração máxima de extratante), tanto para os valores de pH 1,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = 0,54$) e pH 6,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = 0,60$), quanto para o pH 11,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = 0,80$). Mesmo apresentando valores sutis de $\log \beta_{Ni/Mg}$, o extratante 1N2N se mostrou eficiente na extração destes metais, atingindo os maiores valores de porcentagem de extração, tanto para Ni (%E = 30,10%), quanto para Mg (E = 16,26%), além da seletividade obtida ($\log \beta_{Ni/Mg} > 0$).

A discussão realizada para o Cyanex 272 pode ser reproduzida, uma vez que para os ensaios sem adição de extratante foram obtidos os maiores valores de fator de separação, tanto para o pH 1,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 1,35$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 1,30$), quanto pH 6,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 3,56$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 2,59$) e pH 11,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 3,23$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 3,04$), levando em consideração o erro experimental dos ensaios.

A Figura 5.12 apresenta os logaritmos dos fatores de separação para cada um dos ensaios preliminares realizados empregando o extratante PAN, nos três valores de pH investigados neste trabalho.

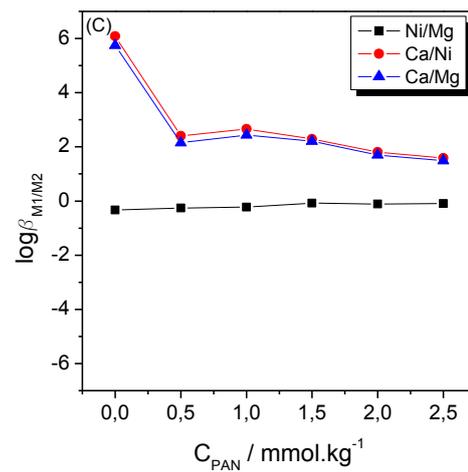
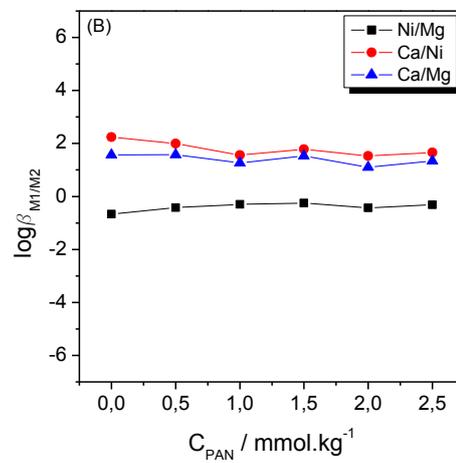
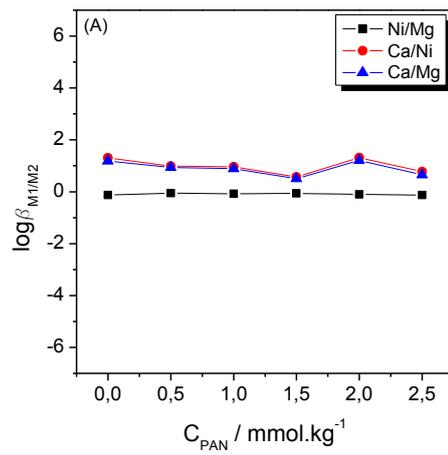


Figura 5.12 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante PAN, em pH 1,00 (A), pH 6,00 (B) e pH 11,00 (C).

Assim como ocorreu para o Cyanex 272, o extratante PAN mostrou valores para $\log \beta_{Ni/Mg}$ muito baixos, sendo todos eles negativos. Tal fato evidencia uma preferência na extração de Mg frente ao Ni. Os resultados encontrados nos ensaios iniciais (sem extratante) para os valores de pH 1,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,12$), pH 6,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,67$) e pH 11,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,33$), mostram que o extratante PAN apresenta uma sutil vantagem pela extração de Mg em relação ao Ni. Os resultados encontrados nos ensaios finais (concentração máxima de extratante no sistema) para os valores de pH 1,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,12$), pH 6,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,32$) e pH 11,00 ($\log \beta_{Ni/Mg} = -0,10$), reforçam a baixa seletividade do PAN na separação entre os metais Ni e Mg. Mais uma vez, os perfis de constância das curvas $\log \beta_{Ni/Mg}$ em relação às concentrações de PAN no SAB demonstram que esses parâmetros não se relacionam proporcionalmente. Logo, o extratante PAN não se mostrou um extratante eficiente na separação destes dois metais, apresentando baixos valores de extração, tanto para Ni (%E ~ 9%) quanto para Mg (%E ~ 11%).

Para os ensaios sem adição de extratante, e considerando os erros experimentais, os fatores de separação para os valores de pH 1,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 1,31$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 1,19$) e pH 6,00 ($\log \beta_{Ca/Ni} = 2,24$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 1,57$), se mostraram os maiores dentre os ensaios realizados para este extratante. Para o pH 11,00, os valores de fator de separação encontrados para o ensaio inicial, ou seja, sem a adição de extratante, demonstram um comportamento de separação entre Ca e os outros metais bem mais expressivo ($\log \beta_{Ca/Ni} = 6,08$ e $\log \beta_{Ca/Mg} = 5,75$), apresentando maior seletividade tanto entre Ca/Ni quanto entre Ca/Mg.

Destacando o cenário hipotético em que um segundo estágio de extração fosse realizado, após a possível extração majoritária de Ca em um único estágio, na ausência de extratante, foram investigados os fatores de separação entre Ni e Mg ($\beta_{Ni/Mg}$). O objetivo foi analisar a seletividade na separação destes metais frente à variação da natureza e concentração do extratante no SAB.

Analisando a seletividade da extração de Ca em relação à Ni e Mg, observa-se que todos os fatores de $\log \beta_{Ca/Ni}$ e $\log \beta_{Ca/Mg}$ apresentam valores positivos confirmando a preferência pela extração de Ca em relação a Ni e Mg, independentemente do extratante utilizado. Além disso, de forma geral, ambos os

fatores seguem padrões semelhantes, fato este evidenciado pelos perfis similares e praticamente coincidentes na Figura 5.10 e 5.12. Como exceção, podem ser citados os ensaios com 1N2N em todos os pHs estudados (Figura 5.11), onde a separação entre Ca/Mg apresenta uma tendência de se mostrar mais seletiva em relação à separação Ca/Ni, principalmente para maiores concentrações de extratante no SAB. Além destas exceções, o ensaio com PAN e pH 6,00 (H) apresenta uma tendência inversa, ou seja, maior seletividade na separação entre Ca/Ni, em relação à Ca/Mg.

Os resultados encontrados para o extratante Cyanex 272, relacionados à baixa seletividade entre os metais Ni e Mg corroboram com os estudos realizados por Flett (2005) e Ndlovu e Mahlangu (2008), empregando metodologia distinta, a saber, a técnica de Extração por Solventes. Segundo eles, a extração dos metais alcalinos terrosos (Ca e Mg) implica em perda de seletividade em relação ao Ni. Logo, a separação destes metais a partir dos licores sulfúricos industriais de lixiviação de minérios lateríticos de níquel se mostra como um desafio tecnológico, como já mencionado anteriormente. Daí a importância da execução deste trabalho, além de uma nova metodologia (em teste) buscando uma alternativa para este desafio técnico atual.

Diante do exposto, considerando os ensaios realizados aplicando SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*), o extratante 1N2N, quando empregado em sua concentração máxima no SAB (20mmol kg⁻¹), em pH 11,00, se apresentou como sendo o mais eficiente na extração dos metais Ni (%E = 30,11%) e Mg (%E = 9,79%), apresentando maior seletividade ($\log \beta_{Ni/Mg} = 0,82$). O metal Ca foi extraído sem a necessidade de adição de extratante, apresentando melhor resultado em pH 11,00 (%E = 97,91%; $\log \beta_{Ca/Ni} = 3,23$; $\log \beta_{Ca/Mg} = 3,04$).

5.2.4. Efeito do eletrólito formador do SAB

Até então, todos os experimentos foram realizados em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*). Outra variável passível de ser investigada neste estudo é a composição do SAB. Especificamente falando, foram propostos ensaios de extração empregando sistemas nos quais a natureza do eletrólito formador seria analisada. Os eletrólitos sulfato de sódio (Na₂SO₄) e citrato de sódio (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) foram estudados, além do tartarato de sódio (Na₂C₄H₄O₆), já discutido nos itens anteriores.

Para os ensaios de extração empregando SABs formados por L64 + Na₂SO₄ e L64 + C₆H₅Na₃O₇ foi reproduzida a metodologia empregada nos ensaios preliminares. Como extratante, foi utilizado o 1N2N devido ao seu melhor desempenho, como discutido no item 5.2.3. A concentração deste reagente no sistema também foi investigada, assim como nos ensaios anteriores. Os ensaios foram realizados em pH 6,00 e pH 11,00, haja vista que os valores obtidos para o pH 1,00 se mostraram pouco expressivos em todos os ensaios realizados até então (item 5.2.3).

O efeito do eletrólito formador do SAB na extração de metais pode ser interpretado sob dois cenários. Considerando o cátion do eletrólito formador, este pode ser relacionado à formação do pseudo-policátion, que consiste em macromoléculas de copolímero, presentes na fase superior do SAB, solvatadas por este cátion (Da Silva *et al.*, 2010; Da Silva *et al.*, 2000). Devido à sua estrutura e aos cátions incorporados a ela, o pseudo-policátion é capaz de promover a interação entre o complexo metálico e o copolímero, favorecendo a extração do íon metálico. No presente trabalho, o único cátion empregado nos ensaios corresponde ao sódio (Na⁺). Este cátion interage com as moléculas de polímero, principalmente, através dos segmentos de óxido de etileno (EO) presentes neste. Em geral, a eletropositividade do cátion se relaciona com a interação deste com a molécula de polímero por uma razão de proporcionalidade direta. Assim, quanto mais eletropositivo o cátion, mais intensa a interação entre este e o copolímero, resultando em um pseudo-policátion de carga mais intensa. Logo, este estabelecerá uma maior interação entre o polímero e o complexo metal-extratante, aumentando a extração deste. Como o único cátion empregado neste trabalho foi o Na⁺, variações encontradas entre o desempenho dos eletrólitos testados não poderão ser atribuídas a seu cátion formador.

Outro fator de influência no desempenho do eletrólito formador está relacionado ao seu ânion. Este pode interagir com o cátion metálico a ser extraído, sendo importante o entendimento da natureza desta interação. A distribuição dos íons metálicos (bem como qualquer tipo de soluto) em SAB depende da competição entre as interações do metal com o ânion do eletrólito formador do sistema e com o pseudo-policátion presente na fase superior. Assim, quanto maior a intensidade da interação metal-ânion, maior será a quantidade de metal concentrada na fase inferior. Logo, a interação mais favorável termodinamicamente definirá o sucesso da extração do metal no sistema. Neste trabalho foram estudados os ânions tartarato, sulfato e citrato.

A Figura 5.13 apresenta as curvas de extração para os ensaios empregando SABs formados por L64 + Na₂SO₄ e L64 + C₆H₅Na₃O₇ em pH 6,00 e pH 11,00, utilizando o extratante 1N2N, variando a concentração deste no SAB deste zero até seu valor máximo, obtido empiricamente.

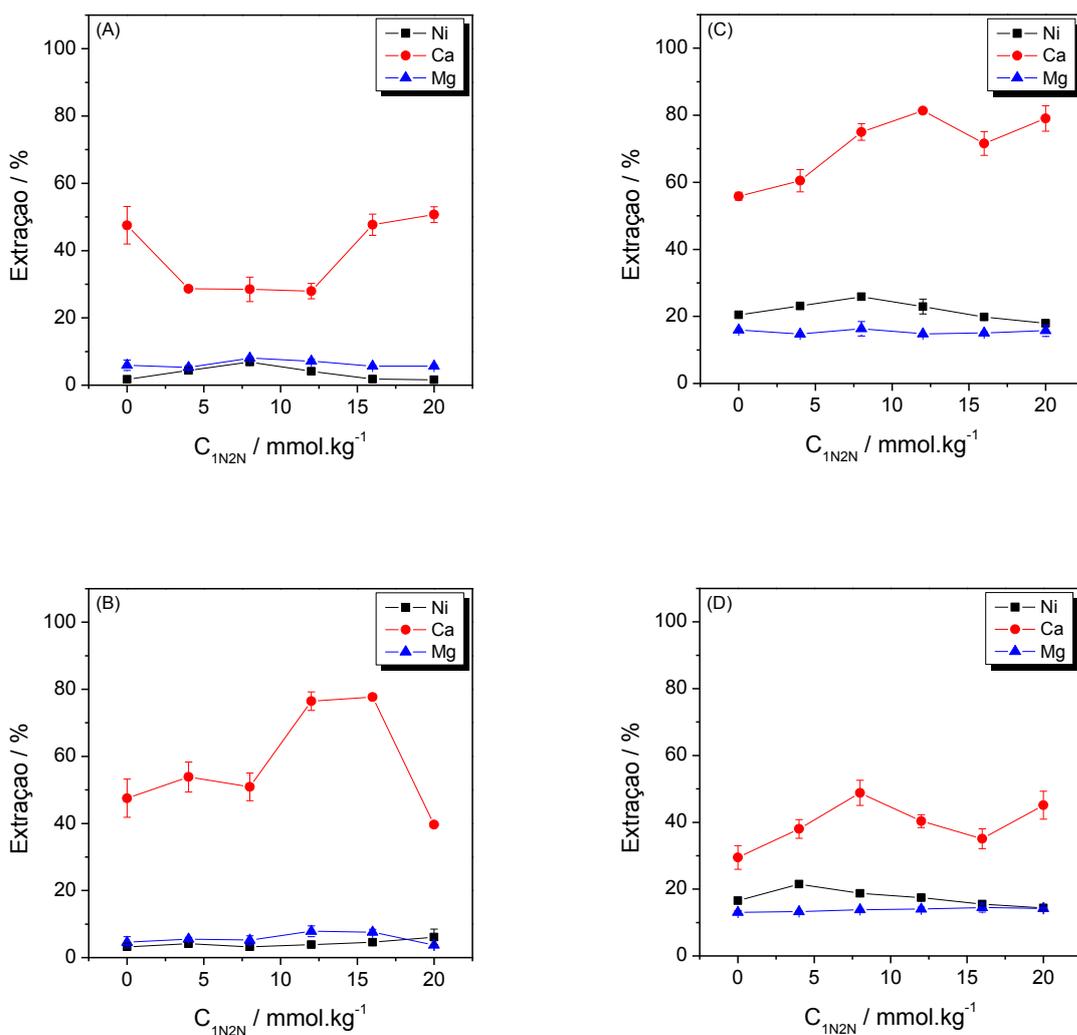


Figura 5.13 – Comportamento da extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + sulfato de sódio (CLA = 33,55%*m/m*) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (A) e pH 11,00 (B), e em SAB L64 + citrato de sódio (CLA = 36,58%*m/m*) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (C) e pH 11,00 (D).

A Figura 5.14 apresenta os logaritmos dos fatores de separação para os ensaios empregando SABs formados por L64 + Na₂SO₄ e L64 + C₆H₅Na₃O₇ em pH 6,00 e pH 11,00, utilizando o extratante 1N2N, variando a concentração deste no SAB deste zero até seu valor máximo, obtido empiricamente.

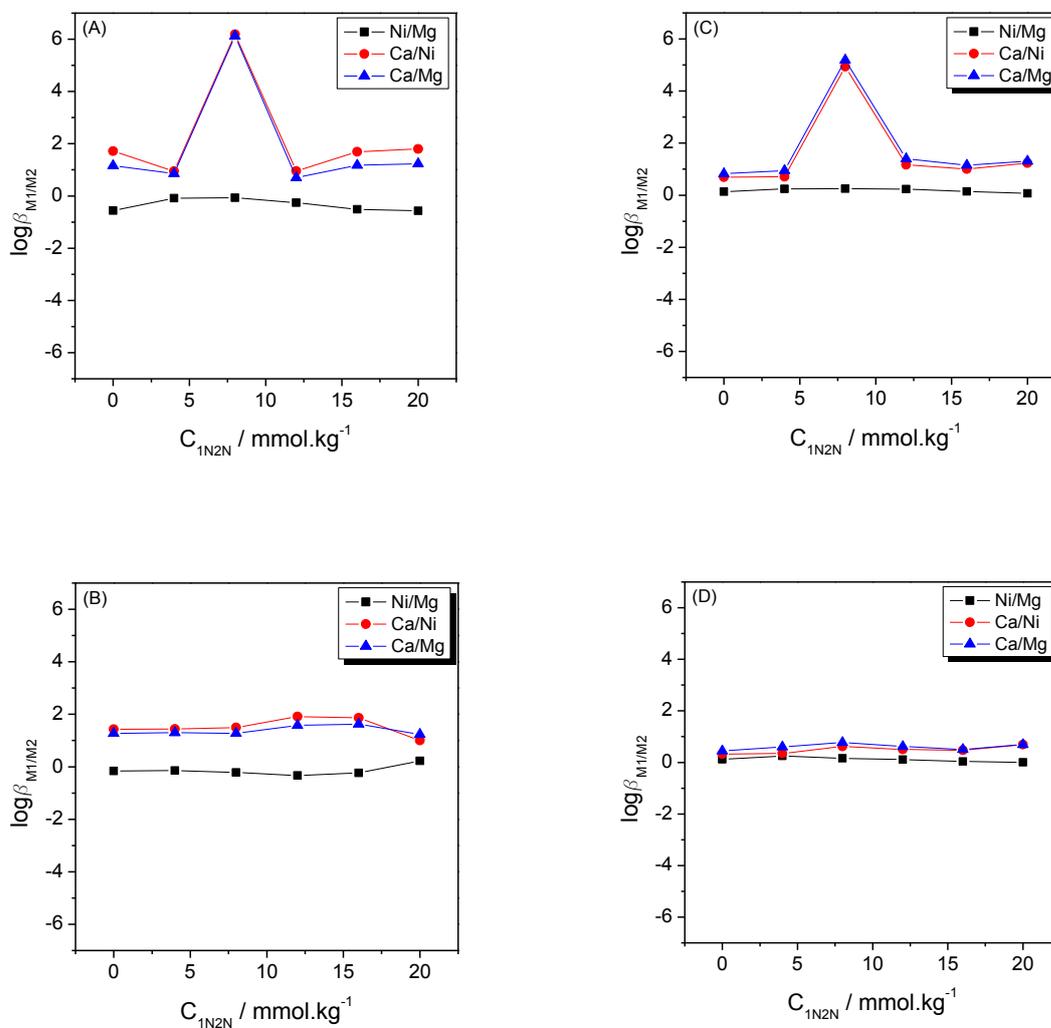


Figura 5.14 – Seletividade entre Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + sulfato de sódio (CLA = 33,55%*m/m*) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (A) e pH 11,00 (B) e em SAB L64 + citrato de sódio (CLA = 36,58%*m/m*) utilizando o extratante 1N2N, em pH 6,00 (C) e pH 11,00 (D).

Considerando a extração de Ca, na ausência do extratante, característica considerada uma vantagem comparativa para o SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*), os eletrólitos sulfato e citrato se mostraram menos eficientes, em relação

ao tartarato. Considerando o pH 11,00, elencado como a condição ótima para o tartarato, a alta extração obtida neste sistema (%E = 97,91%) foi reduzida drasticamente, tanto para o sulfato (%E = 47,53%) quanto para o citrato (%E = 29,46%). A seletividade na separação de Ca/Ni e Ca/Mg, tanto para o sulfato ($\log \beta_{Ca/Ni} = 1,43$; $\log \beta_{Ca/Mg} = 1,28$) quanto para citrato ($\log \beta_{Ca/Ni} = 0,32$; $\log \beta_{Ca/Mg} = 0,44$), se mostrou inferior em relação aos resultados obtidos para o tartarato ($\log \beta_{Ca/Ni} = 1,33$; $\log \beta_{Ca/Mg} = 2,15$), exceto para a separação Ca/Ni empregando sulfato, que apresentou seletividade similar à obtida pelo tartarato.

A extração de Ni e Mg, considerada a condição ótima dos experimentos preliminares (1N2N a 20mmol.kg⁻¹, pH 11,00), foi prejudicada para sulfato, caindo para 6,11% e 3,71%, respectivamente, e indiferente para citrato, passando de 14,37% a 14,20%, respectivamente. Em relação à seletividade, novamente foram observadas reduções nos valores de $\log \beta_{Ni/Mg}$, caindo para 0,23 e 0,01, para sulfato e citrato, respectivamente.

De forma geral, dentre os três eletrólitos estudados, o tartarato de sódio apresentou melhor desempenho, tanto na extração dos íons metálicos quando na seletividade entre eles. Tal fato pode ser atribuído ao seu ânion formador (tartarato), já que para todos os eletrólitos analisados (tartarato, sulfato e citrato) o cátion formador correspondia ao sódio. O bom desempenho do tartarato pode ser atribuído à interação menos intensa entre este e os íons metálicos presente no licor sintético. Como já dito, a distribuição dos íons metálicos em SAB depende da competição entre as interações do metal com o ânion do eletrólito formador do sistema e com o pseudo-polication presente na fase superior. Como o tartarato corresponde a um ânion proveniente do ácido tartárico, um ácido fraco ($pK_{a1} = 3,04$; $pK_{a2} = 4,37$), sua interação com os íons metálicos a serem extraídos ocorre de forma menos intensa em relação ao citrato, proveniente do ácido cítrico ($pK_{a1} = 3,13$; $pK_{a2} = 4,76$; $pK_{a3} = 6,40$) e ao sulfato, relacionado ao ácido sulfúrico, um ácido forte ($pK_{a1} < 0$; $pK_{a2} = 2,00$). Logo, os íons metálicos estabelecem uma interação mais favorável, do ponto de vista termodinâmico, com o pseudo-polication presente na fase superior, potencializando sua extração.

5.2.5. Simulação da rota hidrometalúrgica

Os ensaios preliminares realizados até então forneceram as melhores condições para a extração dos metais contidos no licor sintético. Assim, baseando-se nas discussões anteriores, uma sequência de operações foi proposta, buscando-se purificar o licor, reduzindo as concentrações de Ca e Mg presentes neste. A presença destes metais alcalinos terrosos no licor bombeado pelas tubulações industriais, entre os estágios da rota hidrometalúrgica, está associada a problemas de incrustações em equipamentos, devido à precipitação destes metais sob a forma de carbonatos insolúveis, como já abordado anteriormente. A metodologia amplamente empregada atualmente para purificação do licor sulfúrico industrial a partir da lixiviação de minérios lateríticos de níquel, baseada na técnica de Extração por Solventes, emprega o reagente Cyanex 272 como agente extratante. Tal metodologia apresenta a limitação técnica de não se mostrar eficiente nem seletiva na separação dos metais alcalinos terrosos citados presentes no licor sulfúrico (Guimarães, 2014).

Como dito, as discussões anteriores sugerem uma metodologia passível de purificar o licor sulfúrico, reduzindo a concentração dos metais Ca e Mg presentes neste. Tal metodologia se apresenta em duas etapas. Em ambas, as condições operacionais otimizadas, obtidas a partir dos experimentos preliminares de extração, correspondem ao emprego do SAB L64 + tartarato de sódio (37,34%*m/m*), em pH 11,00.

Primeiramente, a extração majoritária do metal cálcio poderia ser obtida aplicando as condições operacionais ótimas citadas, na ausência de extratante. Os experimentos preliminares mostraram que o cenário em questão é passível de extrair praticamente todo o metal Ca do licor, mesmo em um único estágio de extração. Esse ponto corresponde a uma vantagem comparativa frente a outras técnicas devido à eliminação do custo com reagentes empregados como extratantes.

Em um segundo momento, considerando o licor resultante da etapa anterior, de composição majoritariamente representada pelos metais Ni e Mg remanescentes, outro ensaio de extração poderia ser executado, aplicando as condições operacionais otimizadas descritas, empregando como agente extratante o 1N2N na concentração de 20mmol kg⁻¹. Esta etapa seria responsável pela purificação do licor, extraíndo a quantidade majoritária de Ni, mantendo o Mg no licor remanescente. Os experimentos preliminares demonstraram que, ao contrário da etapa anterior para Ca, esta etapa não seria capaz de extrair quantidade considerável de Ni do licor em um único estágio.

Logo, seria necessário realizar uma sequência de estágios sucessivos de extração, visando potencializar a extração de Ni do licor, em detrimento do Mg.

Baseado nessa metodologia, um experimento foi proposto visando reproduzi-la e verificar sua eficiência e seletividade na purificação do licor. A metodologia empregada em cada ensaio (estágio) de extração foi descrita de forma detalhada no item 4.3.7. Novamente, a massa de licor sintético adicionada corresponde a um fator de diluição de 80 vezes.

Considerando a etapa inicial desta metodologia, correspondente à extração de Ca do licor, este metal foi extraído majoritariamente em um único estágio, conforme constatado nos experimentos preliminares realizados neste trabalho. Logo, o experimento realizado corresponde à segunda etapa da metodologia descrita, relacionado à extração de Ni no licor sintético, em detrimento do Mg. Um novo licor foi preparado exclusivamente para este experimento, sendo este composto somente por Ni e Mg nas mesmas concentrações do licor sintético padrão empregado nos ensaios preliminares (Tabela V.1). A partir deste licor, foram realizados os estágios de extração sucessiva, totalizando cinco estágios.

A Figura 5.15 apresenta os resultados obtidos, bem como a curva de seletividade para cada um dos estágios de extração executados.

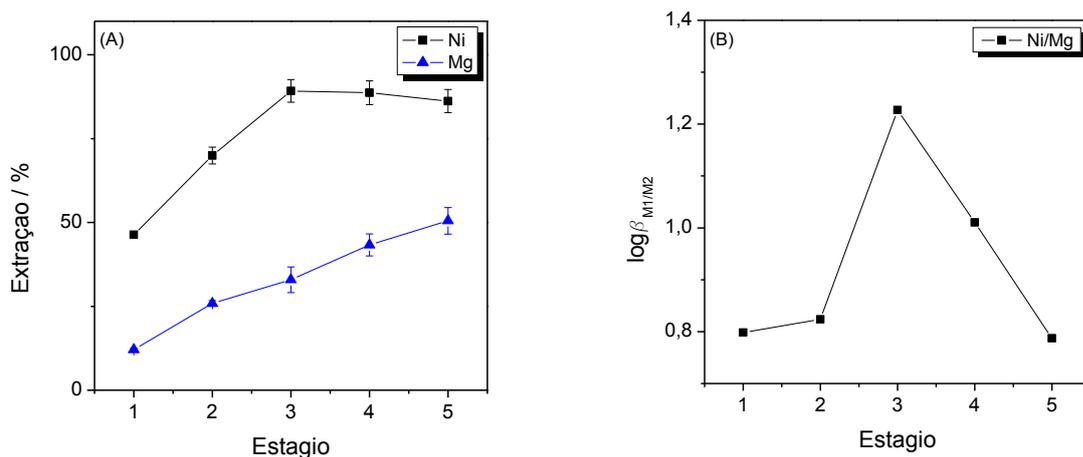


Figura 5.15 – Comportamento de extração (A) e seletividade (B) entre Ni(II) e Mg(II) na simulação de rota hidrometalúrgica, em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m), utilizando como extratante 1N2N (20 mmol.kg⁻¹), em pH 11,00.

Como observado na Figura 5.15 (A), a sequência de estágios sucessivos de extração potencializou a extração tanto de Ni quanto de Mg, sendo mais expressiva a extração do primeiro metal. Partindo do estágio de extração inicial, apresentando porcentagens de extração de Ni (%E = 46,33%) e Mg (%E = 12,07%) relativamente pouco expressivas, foram alcançados, ao final do quinto estágio, valores bem mais interessantes, tanto para Ni (%E = 89,23%) quanto para Mg (%E = 50,49%). Os perfis das curvas de extração de Ni e Mg mostram uma clara tendência à constância para o primeiro, enquanto o último ainda apresenta um crescimento evidente, mesmo após cinco estágios.

Completando o raciocínio, a Figura 5.15 (B) mostra maior seletividade no terceiro estágio ($\log \beta_{Ni/Mg} = 1,23$). Relacionando ambas as figuras, (A) e (B), as discussões se corroboram, haja vista que no terceiro estágio a extração para o metal Ni atinge o seu ápice, não apresentando a partir deste ponto ganhos consideráveis nos próximos estágios. Entretanto, para o metal Mg, os valores de %E continuam aumentando, reduzindo a seletividade da separação destes metais.

Considerando uma interrupção da rota no terceiro estágio, a extração de Ni haveria atingido valor expressivo (%E = 88,66%) enquanto para o Mg a extração estaria em valores moderados (%E = 32,95%). Foi constatado, então, serem desnecessários o quarto e quinto estágios, já que ao final destes não haveria ganhos expressivos para o Ni ($\Delta\%E = 0,57\%$), enquanto para o Mg o acréscimo na extração se mostra pronunciado ($\Delta\%E = 17,54\%$).

Considerando a extração de Ca em uma única etapa, na ausência de extratante, a metodologia proposta se mostrou eficiente na extração de Ni, apresentando, concomitantemente, alta seletividade frente ao Mg. Segundo os resultados, três estágios sucessivos de extração se mostraram suficientes, extraindo aproximadamente 90% do Ni presente no licor, enquanto em torno de 67% do Mg permaneciam no licor remanescente. Mesmo considerando os 33% de Mg carreados juntamente com o Ni para o licor purificado (refinado), diante da baixa concentração deste metal no licor original ($0,125 \text{ mol L}^{-1}$), a quantidade real de íons Mg ainda presente no licor purificado apresenta valores pouco expressivos. Para o metal Ca, esse valor seria bem menor devido à alta extração deste metal na primeira etapa da metodologia. Assim, a precipitação destes metais alcalinos terrosos, sob a forma de

carbonatos, sofreria expressiva redução, já que as concentrações destes metais no licor purificado apresentam valores muito baixos, deslocando o equilíbrio de solubilidade destes no sentido das espécies solubilizadas.

5.2.6. Efeito da diluição do licor no SAB

Todos os ensaios até então foram executados considerando uma adição de licor no sistema que correspondia a um fator de diluição de aproximadamente 80 vezes. Como já discutido nos itens 4.2 e 5, realizar os testes de extração considerando este fator de diluição apresenta vantagens práticas para o experimento, pois as perturbações sobre as variáveis operacionais do SAB (massa do SAB, pH do meio reacional, proporção de massas entre as fases), devido à adição posterior do licor sintético, sofreriam variações desprezíveis, uma vez que a massa adicionada representaria pouco mais de 1% da massa total do sistema.

Contudo, mesmo obtendo resultados favoráveis a aplicação experimental da metodologia, uma reflexão tornou-se pertinente. Como já discutido, foi constatado que o licor obtido após a extração apresentava concentrações incompatíveis com as especificações da etapa de eletrorrecuperação.

Diante do exposto, fez-se necessária uma alteração na metodologia proposta, visando reduzir o fator de diluição do licor a ser adicionado no sistema. Foi proposto um ensaio objetivando analisar tal situação. Neste ensaio, a metodologia foi organizada de tal forma que, inicialmente, aplicando as melhores condições obtidas nos experimentos preliminares (SAB L64 + tartarato de sódio [37,34%*m/m*], pH 11,00), na ausência de extratante, adições crescentes de licor (50, 100, 150 e 200 mg) seria realizadas no sistema. Buscava-se, com isto, analisar o impacto da redução do fator de diluição (80; 40; 26,7 e 20, respectivamente) do licor na extração dos metais contidos nele, principalmente para o cálcio.

A Figura 5.16 apresenta os resultados obtidos no experimento proposto. As porcentagens de extração dos metais Ca, Ni e Mg foram obtidas em relação ao fator de diluição do licor adicionado ao sistema.

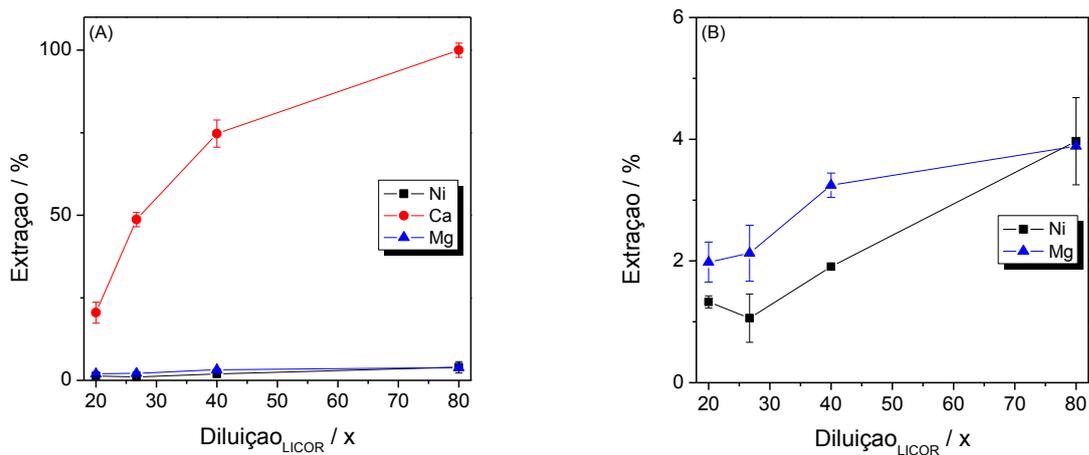


Figura 5.16 – Efeito da diluição na extração de Ca(II) [A], Ni(II) e Mg(II) [B] em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*) na ausência de extratante, em pH 11,00

A análise da Figura 5.16 mostra a relação de proporcionalidade entre o fator de diluição e a extração dos metais. Considerando o metal Ca, passando de um fator de diluição de 20 vezes para outro de 80 vezes, a %E sobe de 20,53% para aproximadamente 100%, respectivamente. Em escala reduzida, o mesmo comportamento pode ser observado para os metais Ni e Mg, porém de forma menos significativa, para os quais, no mesmo cenário, a %E sobe de 1,33% para 3,97%, e de 1,98% para 3,89%, respectivamente.

A Figura 5.17 mostra o efeito da diluição na seletividade de extração do Ca em relação ao Ni e Mg.

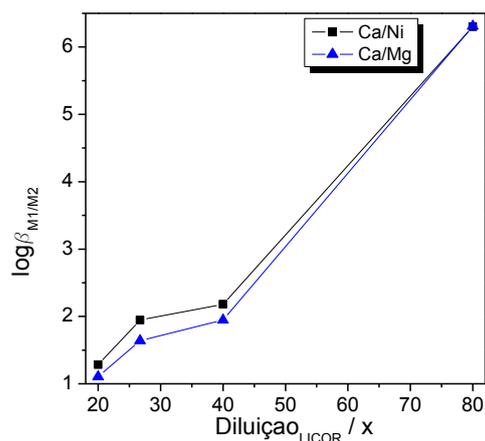


Figura 5.17 – Efeito da diluição na seletividade entre Ca(II), Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*) na ausência de extratante, em pH 11,00.

Os resultados mostram uma relação de proporcionalidade entre o fator de diluição e o fator de separação entre Ca/Ni e Ca/Mg. Considerando uma elevação no fator de diluição de 20 vezes para 80 vezes, verificam-se acréscimos de seletividade ($\log \beta_{Ca/Me}$), tanto para a separação Ca/Ni (de 1,28 para 6,30) quanto para o par Ca/Mg (de 1,11 para 6,31).

Dando continuidade à metodologia proposta para este ensaio adicional diagnóstico, as fases inferiores de cada um dos pontos do ensaio anterior foram incorporadas a um novo SAB, com adição de fase superior nova (preparada nas mesmas condições operacionais da etapa anterior). Nesse momento, solubilizado na fase superior, foi incorporado ao SAB o extratante 1N2N a 20 mmol kg⁻¹. Esta etapa tinha como objetivo analisar o efeito do fator de diluição do licor sobre a extração de Ni e Mg, partindo da premissa que o metal Ca teria sido retirado na etapa anterior. Ou seja, seria a simulação de uma rota em escala reduzida para separação dos três metais.

A Figura 5.18 apresenta os resultados obtidos nesta segunda etapa do ensaio. As porcentagens de extração dos metais Ni e Mg foram obtidas em relação ao fator de diluição do licor adicionado ao sistema.

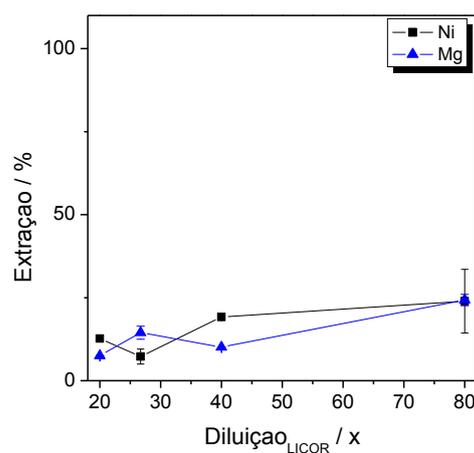


Figura 5.18 – Efeito da diluição na extração de Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34%*m/m*) empregando como extratante 1N2N a 20mmol.kg⁻¹, em pH 11,00.

Mais uma vez, a relação direta entre o fator de diluição e a %E dos metais foi verificada. Nesta segunda etapa, considerando o metal Ni, quando o fator de diluição passa de 20 vezes para 80 vezes, a %E sobe de 12,70% para 23,93%. Já para o metal Mg, no mesmo cenário, a %E sobe de 7,51% para 24,32%.

Logo, como mostra o experimento proposto, uma redução na diluição do licor a ser adicionado ao sistema acarreta uma redução drástica na %E dos metais contidos nele. Portanto, constata-se uma limitação técnica na metodologia estudada, já que é de interesse na prática industrial que o licor seja tratado sem que haja qualquer diluição, por motivos já discutidos.

5.3. Purificação do licor

Com já discutido anteriormente, os resultados satisfatórios obtidos na primeira etapa da metodologia apresentada neste trabalho não atende à prática industrial.

O item 5.2.6 mostrou a relação de proporcionalidade direta entre o fator de diluição do licor e a extração dos metais contidos nele, sejam estes o Ca, Ni ou Mg, considerando a metodologia empregada até então. Esta discussão mostrou-se válida

tanto na ausência de extratante (extração de Ca) quanto na presença de 1N2N, a 20 mmol kg⁻¹ (extração de Ni e Mg).

Diante do exposto, fazia-se necessária uma alteração na metodologia proposta, visando reduzir o fator de diluição do licor a ser adicionado no sistema.

Tal mudança na metodologia foi detalhada no item 4.3.8, sugerindo a substituição da solução estoque de eletrólito, na formação do SAB, pelo licor original. Para tanto, foram realizados ensaios rápidos para constatar a efetiva formação do SAB L64 + licor original, já que tal sistema não havia sido descrito previamente na literatura. Estes ensaios consistiam na mistura da solução estoque de copolímero, em concentração compatível com a metodologia anterior (Tabela IV.2), com o licor original, considerando massas iguais de ambos. Após agitação e equilíbrio termodinâmico, foi constatada a formação de SAB a partir do sistema inicial, apresentando a ressalva de uma separação entre as fases mais lenta. Logo, o SAB demandaria maiores tempos de centrifugação e repouso no banho termostático em relação à metodologia anterior.

5.3.1. Efeito do pH do meio reacional na nova metodologia

Com esta nova metodologia, a interferência do licor sintético nas características do SAB não poderia ser desconsiderada, como foi sugerido na metodologia anterior devida à pequena adição deste no sistema (~ 1% m/m). Como na nova metodologia a massa de licor corresponderia a 50% da massa do sistema, suas características se mostrariam bem influentes nos parâmetros finais do SAB formado (*e.g.*, pH, massa). Um novo experimento foi proposto, buscando analisar o efeito do pH nesta nova metodologia. Foram realizados ensaios, seguindo a nova metodologia, na ausência de extratante, sendo que a variável pH do meio reacional seria analisada. O pH do licor, juntamente com a água utilizada como solvente na solução estoque de copolímero, foram ajustados para os valores 2,00; 4,00 e 6,00. Valores de pH superiores aos citados são impraticáveis devido à precipitação dos metais contidos no licor na forma de hidróxidos, relacionados à baixa solubilidade destes. Buscava-se, com a realização destes testes, identificar o valor de pH do meio reacional que se apresentasse mais favorável à extração seletiva do níquel, sem aplicar diluições ao licor original.

A Figura 5.19 apresenta os resultados obtidos nestes ensaios. Foram analisadas as extrações dos metais Ni, Ca e Mg contidos no licor sintético em relação ao pH empregado em cada teste.

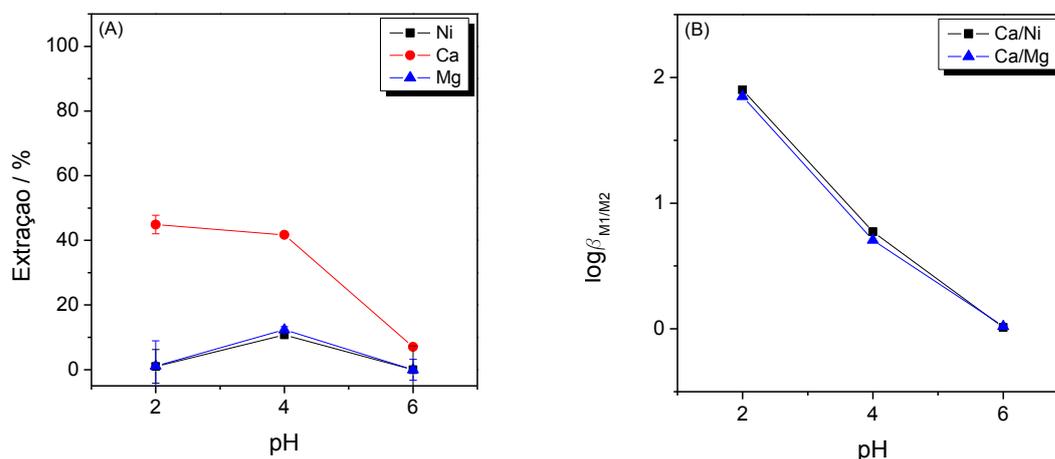


Figura 5.19 – Comportamento de extração (A) e estudo de separação (B) entre Ca(II), Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + licor sulfúrico, na ausência de extratante, em diferentes valores de pH.

A análise da Figura 5.19 (A) evidencia a tendência de extração, na ausência de extratante, do metal Ca em detrimento dos demais. A extração deste se mostra inferior aos valores obtidos na metodologia anterior, quando atingiu valores muito próximos da extração máxima (%E ~ 100%), alcançando seu ápice em pH 2,00 (%E = 44,87%). Tal redução pode ser atribuída às características do novo sistema, o qual apresenta maior carga de interferentes, proporção elevada de eletrólitos devido à alta concentração do licor, entre outros. Tais fatores estariam dificultando a passagem dos íons Ca para a fase superior, reduzindo sua extração. Logo, ao contrário da metodologia de purificação do licor diluído, a extração majoritária de Ca contido no licor não seria alcançada em estágio único, sendo conveniente analisar a quantidade de estágios necessários para potencializar a extração deste metal do licor, alcançando a seletividade em relação ao Ni e ao Mg. Para os demais valores de pH testados, pode ser observada uma redução na extração de Ca, atingindo o menor valor (%E = 7,05%) em pH 6,00.

Para os metais Ni e Mg, a análise da Figura 5.19 (A) mostra um comportamento semelhante ao observado na metodologia anterior. Ou seja, na ausência de extratante, tais metais não se mostram passíveis de extração efetiva, permanecendo no licor remanescente. Em valores médios, estes metais alcançaram extrações baixas bem semelhantes, da ordem de 1% para os valores de pH 2,00 e 6,00, e 10% para o pH 4,00. Completando o raciocínio, a Figura 5.18 (B) mostra uma queda brusca, representada pelo valor de $\log \beta_{Ca/Me}$, na seletividade de extração, tanto entre Ca/Ni (de 1,90 em pH 2,00 para 0,01 em pH 6,00) quanto para Ca/Mg (de 1,85 em pH 2,00 para 0,02 em pH 6,00). Logo, para a nova metodologia, o valor de pH do meio favorável à extração dos metais, principalmente para o Ca, seria o pH 2,00. Tal constatação apresenta a vantagem de não ser necessário o ajuste do pH do licor sulfúrico proveniente da lixiviação, já que este é obtido em pH semelhante ao elencado na nova metodologia.

5.3.2. Simulação da rota hidrometalúrgica para o licor original

A metodologia adotada para a simulação da rota metalúrgica, descrita no item 5.2.5 para o licor diluído, pode ser reproduzida para este novo cenário, considerando as devidas alterações pertinentes para a adequação desta ao estudo atual. Tais alterações, como já descrito, envolvem a substituição da solução estoque de eletrólito pelo licor sintético original na formação do SAB, além do ajuste do pH deste licor e da água utilizada como solvente da solução estoque de copolímero para o valor otimizado, obtido empiricamente pelo experimento descrito no item 5.3.1. O experimento referido mostrou que o valor de pH do meio reacional, nesta nova metodologia, que favorece a extração dos metais, principalmente o Ca, corresponde ao pH 2,00.

Como já detalhado no item 5.2.5, a metodologia de simulação da rota hidrometalúrgica para purificação do licor envolve duas etapas. Ambas empregam as condições otimizadas, obtidas empiricamente, sendo elas, SAB L64 + licor sulfúrico em pH 2,00. A primeira etapa envolve a realização dos estágios sucessivos de extração na ausência de extratante, buscando extrair majoritariamente o metal Ca. Como já discutido no item 5.3.1, tal extração não se mostrou passível de ser realizada em estágio único, como ocorreu para o licor diluído. Logo, ensaios de extração em

estágios sucessivos foram realizados, nas condições operacionais descritas, totalizando cinco extrações.

A Figura 5.20 apresenta os resultados obtidos, bem como a curva de seletividade para cada um dos estágios de extração executados.

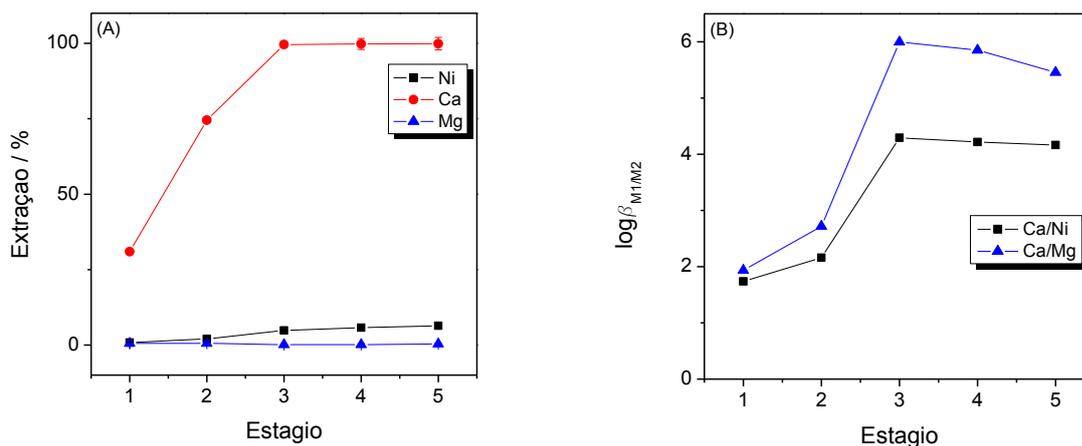


Figura 5.20 – Efeito do número de estágios na extração (A) e seletividade (B) de Ca(II), Ni(II) e Mg(II) na simulação de rota hidrometalúrgica, em SAB L64 + licor sulfúrico, na ausência de extratante, em pH 2,00.

A análise da Figura 5.20 (A) mostra claramente o ganho efetivo na extração do metal Ca no decorrer dos estágios sucessivos, em detrimento dos outros metais remanescentes no licor. Partindo do estágio de extração inicial, apresentando baixa porcentagem de extração de Ni (%E = 0,81%), foi alcançado, ao final do quinto estágio, valor ainda pouco expressivo (%E = 6,38%). Para o metal Mg, o perfil da curva de extração mostra clara tendência à constância, englobando seus valores muito próximos da extração nula (%E ~ 0%), evidenciando que, para as condições empregadas nos ensaios, o Mg permanece de maneira majoritária no licor remanescente. Já para o metal Ca, desde o primeiro estágio pode ser observado valor considerável de extração (%E = 30,95%), alcançando seu ápice ainda no terceiro estágio (%E = 99,96%). A partir deste ponto, a curva de extração mantém-se constante, muito próximo ao valor máximo de extração, sendo que a variação observada para os valores apresentados encontra-se dentro do erro experimental do ensaio.

Pela Figura 5.20 (B) a discussão se completa, já que esta mostra um acréscimo de seletividade no terceiro estágio, tanto para a separação Ca/Ni ($\log \beta_{Ca/Ni} = 4,29$) quanto para a separação Ca/Mg ($\log \beta_{Ca/Mg} = 6,00$). Tal discussão corrobora com o comportamento observado na Figura 5.20 (A), uma vez que no terceiro estágio a extração para o metal Ca atinge o seu ápice, próximo do valor máximo de extração, não apresentando a partir deste ponto ganhos consideráveis nos próximos estágios. Entretanto, para o metal Ni, os valores de %E continuam aumentando, mesmo que timidamente, reduzindo a seletividade da separação destes metais de maneira pouco expressiva. Para o metal Mg, os valores de %E permanecem constantes, mantendo a seletividade da separação entre este e o Ca próximo da constância, com leve tendência à queda.

Considerando uma interrupção da rota no terceiro estágio, a extração de Ca haveria atingido valor máximo (%E ~ 100%) enquanto para os metais Ni e Mg ainda apresentaria valor de extração desprezíveis, sendo estes %E = 4,82% e %E ~ 0%, respectivamente. Foi constatado, então, serem desnecessários o quarto e quinto estágios, já que ao final destes não haveriam ganhos expressivos para o Ca ($\Delta\%E = 0,02\%$), enquanto para o Ni o acréscimo na extração se mostra ainda pouco pronunciado ($\Delta\%E = 1,56\%$), mas mesmo assim passível de reduzir a seletividade da separação Ca/Ni ($\Delta\log \beta_{Ca/Ni} = 0,13$). Para o metal Mg, apresentando extração constante durante todos os estágios, tal discussão se faz desnecessária.

A segunda etapa da metodologia de simulação da rota hidrometalúrgica corresponde à extração de Ni no licor sintético, em detrimento do Mg. Novamente, um novo licor foi preparado exclusivamente para este experimento, sendo este composto somente por Ni e Mg nas mesmas concentrações do licor sintético padrão empregado nos ensaios preliminares (Tabela V.1). A partir deste licor, empregando como agente extratante o 1N2N na concentração de 20mmol kg^{-1} , foram realizados os estágios de extração sucessiva, totalizando cinco extrações.

A Figura 5.21 apresenta os resultados obtidos, bem como a curva de seletividade para cada um dos estágios de extração executados.

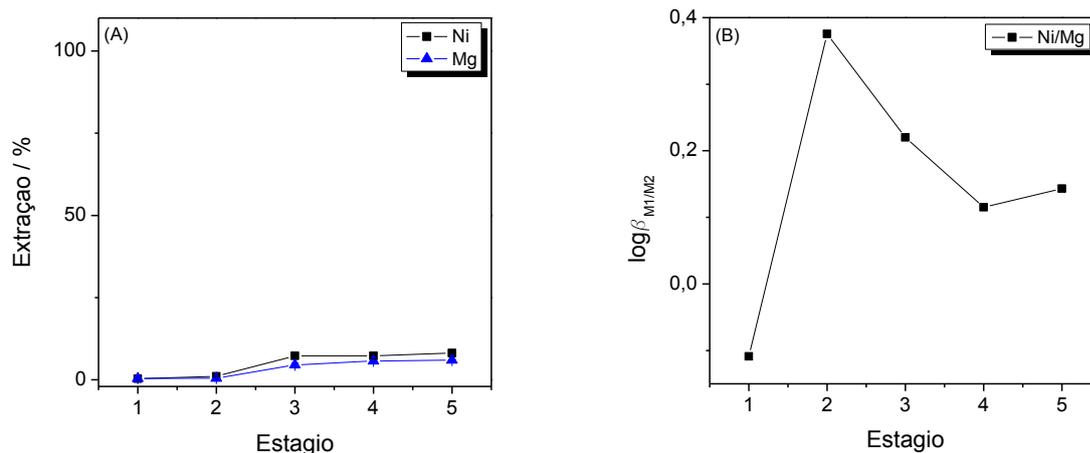


Figura 5.21 – Efeito do número de estágios na extração (A) e seletividade (B) entre Ni(II) e Mg(II) na simulação de rota hidrometalúrgica, em SAB L64 + licor sulfúrico, utilizando como extratante 1N2N (20 mmol.kg⁻¹), em pH 2,00.

Como observado na Figura 5.21 (A), a sequência de estágios sucessivos de extração potencializou a extração tanto de Ni quanto de Mg, sendo mais expressiva a extração deste primeiro metal. Partindo do estágio de extração inicial, apresentando porcentagens de extração de Ni (%E = 0,33%) e Mg (%E = 0,42%) pouco expressivas, foram alcançados, ao final do quinto estágio, valores mais interessantes do ponto de vista operacional, apesar de ainda bem tímidos, tanto para Ni (%E = 8,16%) quanto para Mg (%E = 6,01%). Os perfis das curvas de extração de Ni e Mg mostram uma clara tendência à um crescimento evidente, mesmo após cinco estágios, mas com seletividade baixa.

Completando o raciocínio, a Figura 5.21 (B) mostra um ápice de seletividade, mesmo que pouco expressivo, no segundo estágio (log $\beta_{Ni/Mg}$ = 0,38). Relacionando ambas as figuras, (A) e (B), este pico de seletividade corresponde a um estágio que apresentou resultados medíocres em termos de extração, tanto para Ni (%E = 1,11%) quanto para Mg (%E = 0,47%). Este valor máximo obtido para a seletividade da separação Ni/Mg no segundo estágio, dentre todos os estágios, está relacionado ao aumento mais expressivo na extração de Ni em relação a Mg, proporcionalmente aos valores do primeiro estágio. Para o Ni, o valor de %E mais que triplicou (236% de aumento) enquanto para o Mg esse acréscimo me mostrou desprezível (12% de aumento). Logo, mesmo apresentando menor seletividade (log $\beta_{Ni/Mg}$ = 0,22), o

terceiro estágio apresentou valores mais interessantes para a extração de Ni (%E = 7,31%), mesmo considerando uma extração simultânea de Mg considerável (%E = 4,53%). Entretanto, do ponto de vista industrial, os valores de extração obtidos até este estágio não se mostram interessantes para aplicação efetiva, por se mostrarem pouco expressivos.

Considerando uma interrupção da rota no quinto estágio, a extração de Ni haveria atingido valor ainda pouco expressivo (%E = 8,16%), observando ainda uma extração concomitante de Mg (%E = 6,01%). Foi constatado, então, ser necessário um número maior de estágios para a efetiva purificação do licor neste segundo estágio. Tal condição não corresponde a uma limitação industrial, já que na rotina desta é comum realizar extrações considerando um número de estágios muito maior que o testado neste trabalho, em equipamentos apropriados, chegando a até 50 extrações sucessivas (Treybal, 1981). Entretanto, considerando o Ca como o maior fator incidente sobre os problemas técnicos expostos, principalmente pela sua baixa solubilidade, tal procedimento seria desnecessário, uma vez que exigiria uma nova etapa de reextração de Ni a partir do complexo Ni-extratante, presente no refinado.

Diante do exposto, na ausência de extratante, a metodologia proposta para esta primeira se mostrou eficiente na extração de Ca, apresentando, concomitantemente, alta seletividade frente ao Ni e Mg. Segundo os resultados, três estágios sucessivos de extração se mostraram suficientes, extraíndo praticamente todo o Ca presente no licor, enquanto em torno de 95% do Ni e praticamente todo o Mg permaneceriam no licor remanescente. Já na segunda etapa, considerando a aplicação do extratante 1N2N, os resultados mostraram ser necessário um número muito superior de estágios em relação ao testado neste trabalho. A seletividade da separação entre Ni/Mg se mostrou pouco expressiva, cenário que pode comprometer a aplicação desta metodologia, em especial a segunda etapa. Focando na purificação do licor a partir da remoção de Ca contido neste, tal metodologia se mostrou eficiente e seletiva, favorecendo a sua aplicação, mesmo que isolada. Ainda sim, o problema das incrustações envolvendo a precipitação deste metal sob a forma de carbonato insolúvel seria reduzido.

No Anexo A são apresentados resultados obtidos em ensaios de extração adicionais, empregando quatro extratantes distintos, além dos presentes na discussão anterior. Estes ensaios mostram possíveis variações não abordadas no presente

trabalho. Os resultados apresentados podem nortear novos estudos a partir desta Dissertação de Mestrado.

6. Conclusões

O presente trabalho tratou do desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos sistemas extratores para purificação de níquel a partir de licores provenientes de lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos. Pesquisas envolvendo a compreensão destes sistemas representa uma importante contribuição tecnológica, uma vez que agregam informações e conhecimentos sobre o assunto, impulsionando o aprimoramento destes. A obtenção de um licor atendendo às especificações técnicas de pureza, possibilitando seu encaminhamento direto à próxima etapa da rota hidrometalúrgica (eletrodeposição de níquel) pode representar expressivo ganho ao processo produtivo desta importante *commodity* nacional. Diante do exposto, algumas conclusões, descritas a seguir, podem ser obtidas a partir dos resultados encontrados em todas as etapas deste trabalho.

Primeiramente, a aplicação do SAB como técnica de extração atribui algumas vantagens competitivas à metodologia proposta, já que estes sistemas empregam em suas etapas reagentes comercialmente acessíveis e de baixo custo, sem caráter tóxico e/ou inflamável, sendo, até mesmo em alguns casos biodegradáveis. Essas características incluem a técnica nos princípios da Química Verde. Além disso, o fato de os SABs apresentarem um curto tempo de separação de fases também atribui à técnica ampla aplicação em monitoramento de processos industriais de forma *online*.

Nos ensaios preliminares, considerando fator de diluição do licor sintético original de aproximadamente 80 vezes, observou-se que a extração dos metais contidos no licor eram favorecidas em SAB L64 + tartarato de sódio, empregando pH 11,00 no meio reacional. O metal Ca era passível de extração mesmo na ausência de extratante (%E ~ 100%), mantendo a seletividade em relação aos outros metais contidos no licor. Este cenário representa uma vantagem competitiva da metodologia, devido à redução dos custos envolvendo a aquisição de reagentes atuantes como extratantes. Em relação ao Ni e Mg, a extração destes metais mostrou relação de proporcionalidade direta com a concentração do extratante no sistema, apresentando extrações mais significativas para concentrações máximas de 1N2N no SAB.

O comportamento atípico da extração do metal Ca frente à variação da concentração de extratante no sistema, apresentando relação de proporcionalidade inversa entre eles, foi confirmado por experimento adicional. Neste, foi verificado que a hipótese proposta para o encaminhamento de íons Ca para a fase superior era

pertinente devido à competição pela solubilidade entre os eletrólitos na fase inferior. O metal Ca enfrentaria desvantagem nessa disputa devido à sua baixa solubilidade e à alta carga de eletrólitos na fase inferior. Com isso, uma alternativa envolveria o encaminhamento deste para a fase superior, pobre em eletrólitos concorrentes na disputa pela solubilidade. Com o aumento da concentração de extratante na fase superior, o Ca se confrontaria com um novo composto na competição pela solubilidade, ou seja, estes enfrentariam maiores dificuldades para se encaminhar para a fase superior, reduzindo sua extração. Tal comportamento também foi constatado para o Ni e Mg, entretanto de forma bem menos expressiva, devido à solubilidade maior do NiSO_4 e MgSO_4 , frente ao CaSO_4 .

A simulação da rota hidrometalúrgica, aplicada ao licor diluído, considerando as condições ótimas obtidas nos ensaios preliminares, mostrou que a metodologia empregada era composta de duas etapas, sendo capaz de extrair majoritariamente o Ca do licor, seletivamente aos outros metais, mesmo em um único estágio, na ausência de extratante. Já para Ni e Mg, a separação entre estes metais seria efetivada na segunda etapa da metodologia, sendo evidenciado que três estágios sucessivos seriam suficiente para extrair expressivamente o Ni, seletivamente ao Mg, ficando este remanescente no licor resultante.

O efeito positivo da diluição do licor foi comprovado em outro experimento adicional, o qual mostrou uma relação direta entre o fator de diluição do licor e a extração dos metais. Tal comportamento foi constatado para todos os metais estudados.

A alteração da metodologia da simulação da rota hidrometalúrgica, visando à aplicação industrial do presente estudo (eliminação do fator diluição), resultou em extrações menores em relação à metodologia anterior. Foi constatado que a primeira etapa demandaria três estágios sucessivos de extração para a retirada majoritária de Ca do licor, de forma eficiente e seletiva. Já para Ni e Mg, a separação entre estes metais não se mostrou eficiente, além de pouco seletiva, mesmo considerando os cinco estágios sucessivos testados. Ao final destes, foram alcançados valores modestos para extração tanto de Ni quanto de Mg, com sutil vantagem para este primeiro.

Diante do exposto, fica evidente o sucesso da metodologia quando empregada para licores diluídos. Aplicada ao licor original, esta metodologia se mostrou eficaz e seletiva na purificação deste em relação ao cálcio presente neste. Em relação ao

magnésio, esta aplicação ainda enfrenta algumas limitações de eficiência de extração e seletividade da separação entre níquel e magnésio. Visando a sua aplicação na indústria extrativa de níquel, novos estudos envolvendo esta metodologia devem ser desenvolvidos, buscando a eliminação do fator diluição do licor, mantendo bons valores de extração dos metais e potencializando a seletividade na separação entre níquel e cálcio, uma vez que a coextração de 5% de Ni, ainda se mostra como uma limitação técnica, principalmente devido ao alto valor agregado desta primeira commodity.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Tendo como base os resultados obtidos nesta Dissertação de Mestrado, propõem-se os seguintes tópicos para sua continuidade em trabalhos futuros:

- ✓ Estudar aplicação de novos SABs e o desempenho destes na metodologia proposta;
- ✓ Analisar o impacto de novas variáveis no desempenho da metodologia proposta (cátion do eletrólito formador, copolímero, CLA entre outros);
- ✓ Avaliar o efeito de novos agentes extratantes (e.g. Cyanex 301, D2EHPA, ácido versático e ácido naftênico) na metodologia proposta;
- ✓ Investigar a formação de SABs empregando o sulfato de níquel como eletrólito formador, identificando suas propriedades termodinâmicas;
- ✓ Estudar e investigar as ligações existentes entre os metais complexados e os extratantes nos sistemas extratores passíveis de promover a purificação de níquel;
- ✓ Verificar a aplicabilidade das condições ótimas encontradas para operação com licor diluído na rota de extração dos metais em questão a partir do licor original.

8. Referências Bibliográficas

- ALBERTSSON, P. Chromatography and partition of cells and cell fragments. *Nature*, 1956, 177, 771.
- ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T.A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structures, dynamics and modeling. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 1995, 96, 1.
- ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T.A.; HOLZWARTH, J.F. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: thermodynamics of copolymer association. *Macromol.*, 1994, 27, 2414.
- ANDRADE, V.M.; LEMOS, L.R.; MAGESTE, A.B.; CARVALHO, R.M.M.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H. Interação específica L64-NH₄⁺ causando inversão na separação de fases de sistemas ternários L64 + H₂O + MSCN (M = Na⁺, K⁺ e NH₄⁺). *34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2011, FIS078.
- ANDRADE, V.M.; RODRIGUES, G.D.; CARVALHO, R.M.M.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chem. Eng. Journal*, 2011, 171, 9.
- ANDRADE, V.M.; RODRIGUES, G.D.; CARVALHO, R.M.M.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Aqueous Two-phase Systems of copolymer L64 + organic salt + water: enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171, 9.
- BEIJERINCK, M. W.; *Kolloid-Z. Polym.*, 1910, 7, 16.
- BEIJERINCK, M. W.; *Zbl. Bakt. II Natur*, 1896, 627, 698.
- BRIDGES, N.J.; GUTOWISK, K.E.; ROGERS, R.D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chem.*, 2007, 9, 177.

- BROMBERG, L.; TEMCHENKO, M. Solubilization of hydrophobic compounds by micellar solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes. *Langmuir*, 1999, 15, 8627.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Cd (II) extraction in PEG (1550)-(NH₄)₂SO₄ aqueous two-phase systems using halid extractants. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2008, 73, 341.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol – based two-phase system. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80, 620.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Extraction of metal íons in aqueous polyethylene glycol – inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractantes: correlacion between behavior nd stability constants of extracted species. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1196, 117.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Hg (II) extraction in PEG – based two-phase aqueous systems in the presence of halide ions. Liquid phase analysis. *Central European Journal of Chemistry*, 2006, 4, 246.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550)-(NH₄)₂SO₄ two-phase system using Cl⁻ ions as extractant agent. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2007, 72, 289.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. The influence of phase-forming salt on Cd (II) extraction in aqueous PEG – based two-phase systems. *Revue Roumaine de Chimie*, 2008, 53, 141.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D.; SÂRGHIE, I.; MĂLUTAN, T. Cd(II) extraction in PEG – based two-phase aqueous systems in presence of iodide ions. Analysis of PEG – rich solid phases. *Central European Journal of Chemistry*, 2007, 5, 291.
- CHALKLEY, M.E.; COLLINS, M.J.; IGLESIAS, C.; TURFFREY, N.E. Effect of magnesium on pressure leaching of Moa laterite ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2010, 49, 227.
- CHEN, J.; SPEAR, S.K.; HUDDLESTON, J.G.; ROGERS, R.D. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chem.*, 2005, 64.
- CHENG, C., Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, 84, 109, 2006.

- COLL, M.T.; FORTUNY, A.; KEDARI, C.S.; SASTRE, A.M. Studies on the extraction of Co(II) and Ni(II) from aqueous chloride solutions using Primene JMT-Cyanex 272 ionic liquid extractant. *Hidrometallurgy*, 2012, 125, 24.
- COTO, O.; GALIZIA, F.; GONZALEZ, E.; HERNANDEZ, I.; MARRERO, J.; EDGARDO, D. Biohydrometallurgy: from the single cell to the environment. *Advanced Materials Research*. Frankfurt, GERMANY, 2007.
- DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H.; DE AQUINO R.A.N.; FRANCISCO, K.R.; CARDOSO, M.V.C.; MINIM, L.A.; COIMBRA, J.S.R. Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2006, 110, 23540.
- DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H.; AQUINO, R.A.N.; FRANCISCO, K.R.; CARDOSO, M.V.C.; MINIM, L.A.; COIMBRA, J.S.R. Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 23540.
- DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H.; MESQUITA, A.F.M.; DO NASCIMENTO, K.S.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50, 1457.
- DA SILVA, L.H.M.; LOH, W. Sistemas Aquosos Bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Qui. Nova*, 2006, 29, 1345.
- DA SILVA, L.H.M.; LOH, W. Sistemas Aquosos Bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 10069.
- DA SILVA, M.C.H., DA SILVA, L.H.M., PAGGIOLI, F.J. A novel micellar medium using triblock copolymer for cobalt determination. *Anal. Sci.*, 2005, 21, 933.
- DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M.; PAGGIOLI, F.J.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Quim. Nova*, 2006, 29, 1332.
- DAMASCENO, E.C. Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia. CETEM/MTC, Rio de Janeiro, 2007.

- DE BRITO, G.M. Termodinâmica de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em sistemas aquosos bifásicos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 70p., 2007.
- DE FARIAS, J.O.G. Perfil da mineração de níquel, Relatório técnico, JMendo, 2006.
- DE LEMOS, L.R.; SANTOS, I.J.B.; RODRIGUES, G.D.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Hazard. Mater.*, 2012, 237, 209.
- DE LEMOS, L.R.; SANTOS, I.J.B.; RODRIGUES, G.D.; FERREIRA, G.M.D.; DA SILVA, L.H.M.; DASILVA, M.C.H.; DE CARVALHO, R.M.M. Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by L35 and salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 1193.
- DEVI, N.; NATHSARMA, K.; CHAKRAVORTTY, V. Separation and Recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 1998, 49, 47.
- DOBRY, A. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1948, 57, 280.
- DOBRY, A.; BOYER-KAWENOKI, F. Phase separation in polymer solution. *J. Polym. Sci.*, 1947, 2, 90.
- DORELLA, G.; MANSUR, M.B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion batteries residues. *Journal of Power Sources*, 2007, 170, 210.
- DU, H.S.; WOOD, D.J.; ELSHANI, S.; WAI, C.M. Separation of thorium from lanthanides by solvent extraction with ionizable crown ethers. *Talanta*, 1993, 40, 173.
- ELIAS, H. *Macromolecules: structure and properties*. Vol. 1-2, 1928.
- ESMANHOTO, E.; KILIKIAN, B.V.; ATPS applied to extraction of small molecules – polycetides – and simultaneous clarification of culture media with filamentous microorganisms. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci*, 2004, 807, 139.
- FÁBREGA, F.M. Remoção de mercúrio presente na poeira fosforosa de lâmpadas fluorescentes: Estudo da lixiviação e da extração líquido-líquido utilizando-se os

- extratantes Cyanex 302, Aliquat 336 e Cyanex 923. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 146p., 2005.
- FLETT, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 609, 2426.
- FLORY, P.J. Principles of polymer chemistry. Cornell *University Press*. 1953, 672 p.
- FÖRSTER, S.; ZISENIS, M.; WENZ, E.; ANTONIETTI, M. Micellization of strong segregated block copolymers. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 9956.
- GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M.; AZADMEHR, A.R. Separation of nickel and zinc ions in a synthetic acidic solution by solvent extraction using D2EHPA and Cyanex 272. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2013, 49, 233.
- GIRALDO-ZUNIGA, A.D.; COIMBRA, J.S.R; MINIM, L.A.; ROJAS, E.E.G. Dispersed phase hold-up in a Graesser raining bucket contactor using aqueous two-phase systems. *J. Food Engineering.*, 2006, 72, 302.
- GRABER, T.A.; ANDREWS, B.A.;ASENJO, J.A. Model for the partition of metal ions in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2000, 743, 57.
- GRIFFIN, S.T.; SPEAR, S.K.; ROGERS, R.D. Effects of speciation on partitioning of iodine in aqueous biphasic systems and onto ABEC resins. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2004, 807, 151.
- GUIMARÃES, A.S. Purificação de níquel a partir de soluções sulfúricas por extração por solventes utilizando-se Cyanex 272 e misturas de extratantes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 145p., 2014.
- GUZMÁN, R.; TÉLLEZ, C.M.; ROGERS, R.D. (editor); EITEMAN, M.A. (editor). Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion. *Plenum Press*. London, 1995.
- GUZMAN, R.Z.; AGUINAGA-DIAZ, P.A. Affinity partitioning of metal ions in aqueous polyethylene glycol/salt two-phase systems with peg-modified chelators. *Sep. Sci. Technol.*, 1996, 31, 1483.

- HABASHI, F. Recent trends in extractive metallurgy. *Journal of Mining and Metallurgy*, 2009, 45B, 1.
- HABASHI, F., A textbook of hydrometallurgy. *Librairie des Presses de l'Universite Laval*. Canada, 1993.
- HAMLEY, I.W. (Editor). The physics of block copolymers. *Oxford University Press*, New York, 1998.
- HANS-OLOF, J.; KARLSTRÖM, G.; TJERNELD, F.; HAYNES, C.A. Driving forces for phase separation and partitioning in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B: Biomedical Applications*, 1998, 711, 3.
- HUDDLESTON, J.G.; WILLAUER, H.D.; BOAZ, K.R.; ROGERS, R.D. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 1996, 34, 1069.
- ISHII, K.; TANAKA, Y.; HATA, K.; GOTO, M.; SAITOH, K.; MINAMISAWA, H.; SHIBUKAWA, M. Separation of inorganic ions by high-speed countercurrent chromatography with an aqueous biphasic system. *Bunseki Kagaku*, 2004, 53, 911.
- JIA, L.; GUO, C.; YANG, L.; XIANG, J.; TANG, Y.; LIU, C.; LIU, H. Mechanism of PEO-PPO-PEO micellization in aqueous solutions studied by two-dimensional correlation FTIR spectroscopy. *J. Colloid and Interface Science*, 2010, 345, 332.
- JIANG, M.; SUN, T.; LIU, Z.; KOU, J.; LIU, N.; ZHANG, S. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 123, 32.
- KAYA, S.; TOPKAYA, Y.A. High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, 2011, 24, 1188.
- KLOMKLAO, S.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; SIMPSON, B.K.; KISHIMURA, H. Partitioning and recovery of proteinase from tuna spleen by aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*, 2005, 40, 3061.
- KOZLOV, M.Y.; MELIK-NUBAROV, N.S.; BATRAKOVA, E.V.; KABANOV, A.V. Relationship between Plurionic block copolymer structure, critical micellization concentration and partitioning coefficients of low molecular mass solutes. *Macromol.*, 2000, 33, 3305.

- KREVELEN, D.W.V. Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. *Elsevier*, 3^a ed., Amsterdam, 1992.
- KULA, M.R.; KRONER, K.H.; HUSTED, H.; SCHUTTE, H.A. Technical aspects of extractive enzyme purification. *N.Y. Acad. Sci.*, 1981, 369, 341.
- LABOUREAU, E.; CAPIOD, J.C.; DESSAINT, C.; PRIN, L.; VIJAYALAKSHMI, M.A. Study of human cord blood lymphocytes by immobilized metal ion affinity partitioning. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 1996, 680, 189.
- LABOUREAU, E.; VIJAYALAKSHMI, M.A. Concerning the separation of Mammalian Cells in immobilized metal ion affinity partitioning systems: a matter of selectivity. *J. Mol. Recognit.*, 1997, 10, 262.
- LACERDA, V.G.; MAGESTE, A.B.; SANTOS, I.B.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *Journal of Power Sources*, 2009, 193, 908.
- LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. "Green Chemistry" – Os doze princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Qui. Nova*, 2003, 26, 123.
- LI, J.; BUNNEY, K.; WATLING, H.R.; ROBINSON, D.J. Thermal pre-treatment of refractory limonite ores to enhance the extraction of nickel and cobalt under heap leaching conditions. *Minerals Engineering*, 2013, 41, 71.
- LI, L.; HE, C. Y.; LI, S. H.; LIU, F.; SU, S.; KONG, X. X.; LI, N.; LI, K. A. Study on PEG-(NH₄)₂SO₄ aqueous two-phase system and distribution behavior of drugs. *Chin. J. Chem.* 2004, 22, 1313.
- LIN, D.Q.; YAO, S.J.; MEI, L.H.; ZHU, Z.Q. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2000, 8, 310.
- LOH, W; *Encyclop. Surf. Colloid Sci.* 2002, 802p.
- LOPES, J.R.; WATSON, L. Investigation of self-assembly and micelle polarity for a wide range of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymers in water. *Langmuir*. 1998, 14, 750.

- LU, J.; LIU, S.; SHANGGUAN, J.; DU, W.; PAN, F.; YNAG, S. The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore. *Minerals Engineering*, 2013, 49, 154.
- MACKENZIE, M.; VIRNING, M.; FEATHER, A. The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product – LIX[®] 84-INS technology. *Minerals engineering*, 2006, 19, 1220.
- MANSUR, M.B., MAGALHÃES, F.S., ROCHA, S.D.F., BENEDETTO, J.S. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150, 669.
- MANSUR, M.B., SLATER, M.J., BISCAISA Jr., E.C. Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane. *Hydrometallurgy*, 2002, 63, 117.
- MANTUANO, D.P., Desenvolvimento de uma rota processual hidrometalúrgica para a recuperação de metais provenientes de baterias de celular descarregadas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, MG, Brasil, 127p., 2005.
- MANTUANO, D.P.; DORELLA, G.; ELIAS, R.C.A.; MANSUR, M.B. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 2006, 159, 1510.
- MAO, G.; SUKUMARAN, S.; BEAUCAGE, G.; SABOUNGI, M.L.; THIYAGARAJAN, P. PEO-PPO-PEO block copolymer micelles in aqueous electrolyte solutions: effect of carbonate anions and temperature on the micellar structure and interaction. *Macromol.*, 2001, 34, 552.
- MARTINS, J.P.; CARVALHO, C.P.; DA SILVA, L.H.M.; COIMBRA, J.S.R.; DA SILVA, M.C.H.; RODRIGUES, G.D.; MINIM, L.A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 238.
- MARTINS, J.P.; MAGESTE, A.B.; DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M.; PATRÍCIO, P.R.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by triblock copolymer and sodium salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 2891.

- McDONALD, R.G.; WHITTINGTON, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies. *Hidrometallurgy*, 2008, 91, 35.
- MOODY, M.L.; WILLAUER, H.D.; GRIFFIN, S.T.; HUDDLESTON, J.G.; ROGERS, R.D. Solvent property characterization of poly(ethylene glycol)/dextran aqueous biphasic systems using the free energy of transfer of a methylene group and a linear solvation energy relationship. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 3749.
- MORAIS, B.S., MANSUR, M.B., Characterization of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, 2004, 74, 11.
- NAIR, A.G.C.; DAS, S.K.; DESHMUKH, S.M.; PRAKASH, S. *Radiochim. Acta*, 1992, 57, 29.
- NDLOVU, B., MAHLANGU, T., Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-Lix[®] 84 IC system. *Template Journal*, 2008, 108, 223.
- NEMATIKANDE, E.; SHEKAARI, H.; ZAFARANI-MOATTAR, M.T. Binodal curves and tie-lines of aliphatic alcohols + diammonium hydrogen citrate + water ternary systems: measurement and modeling. *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57, 1678.
- NIFANTEVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; SPIVAKOV, B.T.; ZOLOTOV, Y.A.; *Anal. Chem. USSR*, 1989, 44, 1105.
- NORGATE, T.; JAHANSHASHI, S. Low grade ores – smelt, leach or concentrate? *Minerals Engineering*, 2010, 23, 65.
- OLIVEIRA, S.M.B. Estágio atual do conhecimento a cerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. *Rev. IG*, 1990, 11(2), 49.
- PATEL, K.; BAHADUR, P.; GUO, C.; MA, J.H.; LIU, H.Z.; YAMASHITA, Y.; KHANAL, A.; NAKASHIMA, K. Salt induced micellization of very hydrophobic PEO-PPO-PEO block copolymers in aqueous solutions. *European Polymer Journal*, 2007, 43, 1699.
- PATEL, T.; BAHADUR, P.; MATA, J. The clouding behavior of PEO-PPO based triblock copolymers in aqueous ionic surfactant solutions: a new approach for cloud point measurements. *J. Colloid and Interface Science*, 2010, 345, 346.

- PATRÍCIO, P.R.; MESQUITA, M.C.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: a green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193, 311.
- PAWASKAR, C.S.; MOHAPATRA, P.K.; MANCHANDA, V.K. *Radiochim. Acta* 1998, 81, 11.
- PAWASKAR, C.S.; MOHAPATRA, P.K.; MANCHANDA, V.K. Extraction of actinides and fission products from salt solutions using polyethylene glycols (PEGs). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999, 242, 627.
- PEREIRA, D.D.; ROCHA, S.D.F.; MANSUR, M.B. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Separation and Purification Technology*, 2007, 53, 89.
- PRESTON, J., DU PREEZ, A., Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, 2000, 58, 239.
- RITCEY, G.M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: present and future. *Tsinghua Science and Technology*, 2006, 11, 137.
- RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W. Solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallurgy. *Elsevier*, v.1-2, 376p., 1984.
- RITCEY, G.M., State of the art and future directions in solvent extraction. In: Proc. of the third International Solvent Extraction Workshop, p.42, Canada, 2003.
- RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. Solvent extraction – Principles and applications to process metallurgy. *Elsevier*, v.1-2, 376p., 1984.
- RITO-PALOMARES, M. The practical application of aqueous two-phase processes for the recovery of biological products. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, 12, 535.
- RODRIGUES, G.D. Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para determinação e separação de metais. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 89p., 2012.

- RODRIGUES, G.D.; DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Qui. Nova*, 2010, 33, 1370.
- RODRIGUES, G.D.; DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M.; TEIXEIRA, L.S.; ANDRADE, V.M. Liquid-liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64, poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide), with sulfate salts from (278.15 to 298.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 1894.
- RODRIGUES, G.D.; DA SILVA, M.D.H.; DA SILVA, L.H.M.; PAGGIOLLI, F.J.; MINIM, L.A.; COIMBRA, J.S.R. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, 62, 687.
- RODRIGUES, G.D.; DA SILVA, M.D.H.; DA SILVA, L.H.M.; TEIXEIRA, L.D.; DE ANDRADE, V.M. Liquid-liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64, poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide), with sulfate salts from (278.15 to 298.15)K. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 1894.
- RODRIGUES, G.D.; DE LEMOS, L.R.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *J. Chromatogr. A*, 2013, 1279, 13.
- RODRIGUES, G.D.; DE LEMOS, L.R.; PATRÍCIO, P.R.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H.J. Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol. *Hazard. Mater.*, 2011, 192, 292.
- RODRIGUES, G.D.; TEIXEIRA, L.S.; FERREIRA, G.M.D.; DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M.; DE CARVALHO, R.M.M. Phase Diagrams of Aqueous Two-Phase Systems with Organic Salts and F68 Triblock Copolymer at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 1158.
- ROGERS, R.D.; BAUER, C.B. Partitioning behavior of group 1 and 2 cations in poly(ethylene glycol) – based aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 1996, 680, 237.
- ROGERS, R.D.; BAUER, C.B.; BOND, A.H. Crown ethers as actinide extractants in acidic aqueous biphasic systems: partitioning behavior in solution and crystallographic analyses of the solid state. *J. Alloys Compd.*, 1994, 213, 305.

- ROGERS, R.D.; BAUER, C.B.; BOND, A.H. Novel polyethylene glycol - based aqueous biphasic systems for the extraction of strontium and cesium. *Sep. Sci. Technol.*, 1995, 30, 1203.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B. Aqueous biphasic systems for liquid/liquid extraction of f-elements utilizing polyethylene glycols. *Sep. Sci. Technol.*, 1993, 28, 139.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B. The crown ether extraction of group 1 and 2 cations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems at high alkalinity. *Pure Appl. Chem.*, 1993, 65, 567.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; ZHANG, J.; GRIFFIN, S.T. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 1996, 680, 221.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; ZHANG, J.; JEZL, M.L.; RODEN, D.M.; REIN, S.D.; CHOMKO, R.R.; ROGERS, R.D. (editor); EITEMAN, M.A. (editor). Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ion. *Plenum Press*, London, 1995.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; ZHANG, J.; JEZL, M.L.; RODEN, D.M.; REIN, S.D.; CHOMKO, R.R.; ROGERS, R.D. (editor); EITEMAN, M.A. (editor). Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion. *Plenum Press*, London, 1995.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; ZHANG, J.H.; REIN, S.D.; CHOMKO, R.R.; RODEN, D.M. Partitioning behavior of ⁹⁹Tc and ¹²⁹I from simulated Hanford Tank wastes using polyethylene-glycol - based aqueous biphasic systems. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1995, 13, 689.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; GRIFFIN, S.T.; HORWITZ, E.P. New technologies for metal ion separations: aqueous biphasic extraction chromatography (ABEC). Part I: uptake of pertechnetate. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1996, 14, 919.
- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B. Aqueous biphasic systems for liquid/liquid extraction of f-elements utilizing polyethylene glycols. *Sep. Sci. Technol.*, 1993, 28, 139.

- ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; ZHANG, J. Polyethylene glycol based - aqueous biphasic systems as technetium-99m generators. *Appl. Radiat. Isot.*, 1996, 47, 497.
- ROGERS, R.D.; GRIFFIN, S.T. Partitioning of mercury in aqueous biphasic systems and on ABEC resins. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 1998, 711, 277.
- ROGERS, R.D.; ZHANG, J. Effects of increasing polymer hydrophobicity on distribution ratios of TcO_4^- in polyethylene / poly(propylene glycol)-based aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. B: Biomedical Applications.* 1996, 680, 231.
- ROGERS, R.D.; ZHANG, J.H.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; JEZL, M.L.; RODEN, D.M. Selective and quantitative partitioning of pertechnetate in polyethylene-glycol based aqueous biphasic systems. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1995, 13, 665.
- ROGERS, R.D.; ZHANG, J.H.; BOND, A.H.; HORWITZ, E.P. New technetium-99m generator technologies utilizing polyethylene glycol - based aqueous biphasic systems. *Sep. Sci. Technol.*, 1997, 32, 867.
- ROY, K.; LAHIRI, S. Extraction of Hg(I), Hg(II) and methylmercury using polyethylene glycol based aqueous biphasic system. *Applied Radiation and Isotopes*, 2009, 67, 1781.
- RUY, R.B. Extração dos íons Cu(II), Cd(II), Fe(III) e Zn(II) utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e o sal Li_2SO_4 . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 92p., 2012.
- RYDBERG, J.; COX, M.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G.R. Principles and practices of solvent extraction. *Marcel Dekker*, New York, 723p., 2004.
- SANTOS, I.J.B.; DE CARVALHO, R.M.M.; DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M. Phase diagram, densities and the refractive index of a new two-phase system formed by PEO1500 + thiosulfate + H₂O at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57, 274.
- SHIBUKAWA, M.; NAKAYAMA, N.; HAYASHI, T.; SHIBUYA, D.; ENDO, Y.; KAWAMURA, S. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene

glycol–sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions. *Ana. Chim. Acta*, 2001, 427, 293.

SHKINEV, V.M.; MOLOCHNIKOVA, N.P.; SPIVAKOV, B.Y.; MYASOEDOV, B.F.; ROGERS, R.D. (editor); EITEMAN, M.A. (editor). Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion. *Plenum Press*. London, 1995.

SHKINEV, V.M.; MOLOCHNIKOVA, N.P.; ZAVAROVA, T.I.; SPIVAKOV, B.Y.; MYASOEDOV, B.F.; ZOLOTOV, Y.A.; CHOPPIN, G.R. (editor); NAVRATIL, J.D. (editor); SCHULZ, W.W. (editor). Proceedings of the International Symposium on Actinide and Lanthanide Separations. *World Scientific*. Singapore, 1985.

SHKINEV, V.M.; MOLOCHNIKOVA, N.P.; ZAVAROVA, T.I.; SPIVAKOV, B.Y.; MYASOEDOV, B.F.; ZOLOTOV, Y.A. Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammonium sulfate-poly(ethylene glycol)-water two-phase system. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1985, 88, 115.

SILVESTRE, C.I.C.; RODRIGUES, S.; SANTOS, J.L.M.; LIMA, J.L.F.C.; ZAGATTO, E.A.G. Exploitation of a single interface flow system for on-line aqueous biphasic extraction. *Talanta*, 2010, 81, 1847.

SPIVAKOV, B.Y.; NIFANTEVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; ROGERS, R.D. (editor); EITEMAN, M.A. (editor). Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion. *Plenum Press*. London, 1995.

TADA, E.D.; LOH, W.; PESSOA, P.D. Phase equilibrium in aqueous two-phase systems containing ethylene oxide-propylene oxide block copolymers and dextran. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 231, 250.

TEIXEIRA, L.S. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos constituídos por copolímero tribloco e sal em diferentes temperaturas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 83p., 2009.

TERRENI, M.; UBIALI, D.; PAGANI, G.; HERNÁNDEZ-JÚSTIZ, O.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R.; GUISÁN, J.M. Penicillin G acylase catalyzed acylation of 7-ACA in aqueous two-phase systems using kinetically and thermodynamically controlled strategies: improved enzymatic synthesis of 7-[(1-hydroxy-1-phenyl)-acetamido]-3-acetoxymethyl- Δ -cephem-4-carboxylic acid. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 36, 672.

- TONG, L.; KLEIN, B.; ZANIN, M.; QUAST, K.; SKINNER, W.; ADDAI-MENSAH, J.; ROBINSON, D. Stirred milling kinetics of siliceous goethitic nickel laterite for selective comminution. *Minerals Engineering*, 2013, 49, 109.
- TREYBAL, R.E. Mass-transfer operations. *McGraw-Hill Book Co.* Singapoure, 1981.
- TUBIO, G.; NERLI, B.; PICÓ, G. Relationship between the protein surface hydrophobicity and its partitioning behavior in aqueous two-phase systems of polyethyleneglycol-dextran. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2004, 799, 293.
- VIRTUOSO, L.S.; VELLO, K.A.S.F.; DE OLIVEIRA, A.A.; JUNQUEIRA, C.M.; MESQUITA, A.F.; LEMES, N.H.T.; DE CARVALHO, R.M.M.; DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M. Measurement and modeling of phase equilibrium in aqueous two-phase systems: L35 + sodium citrate + water, L35 + sodium tartarate + water e L35 + sodium hydrogen sulfite + water at different temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57, 462.
- VISSER, A.E.; GRIFFIN, S.T.; HARTMAN, D.H.; ROGERS, R.D. Naphthol and resorcinol based azo dyes as metal ion complexants in aqueous biphasic systems *J. Chromatog. B*, 2000, 743, 107.
- WITTINGTON, B.I.; MUIR, D. Pressure acid leaching of nickel laterites: a review. *Min. Pro. Met. Rev.*, 2000, 21, 527.
- www.ibram.org.br/, acessado em 31/07/2014.
- www.icz.org.br, acessado em 31/07/2014.
- www.insg.org/, acessado em 31/07/2014.
- www.lme.com, acessado em 31/07/2014.
- www.sigmaaldrich.com.br, acessado em 31/07/2014.
- XIE, K.; HUANG, K.; XU, L.; YU, P.; YANG, L.; LIU, H. Three-liquid-phase extraction and separation of Ti(IV), Fe(III) and Mg(II). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 6362.
- XING, L.; MATTICE, W.L. Strong solubilisation of small molecules by triclock-copolymer micelles in selective solvents. *Macromol.*, 1997, 30, 1711.

- YOSHIKUNI, N.; BABA, T.; NATSUKI, T.; OGUMA, K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. *Talanta*, 2005, 66, 40.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; GASEMI, J. Phase diagrams of some aliphatic alcohols + ammonium dihydrogen phosphate or diammonium hydrogen phosphate + water. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47, 525.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; HAMID, A.A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase poly(ethylene glycol)-potassium citrate system. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48, 262.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; HAMSEHZADEH, S. Measurement and correlation of densities, ultrasonic velocities and compressibilities for binary aqueous poly(ethylene glycol), disodium succinate, or sodium formate and ternary aqueous poly(ethylene glycol) systems containing disodium succinate or sodium formate at T = (298.15, 308.15 e 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50, 603.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; HOSSEINPOUR-HASHEMI, V.; TOLOUEI, S. Liquid-liquid equilibrium data of the ternary systems containing 1-propanol/2-propanol + dipotassium tartarate/potassium sodium tartarate + water at T = 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58, 1223.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; IZAD, F. Effect of temperature and concentration of Kbr or KNO₃ on the volumetric and transport properties of aqueous solutions of tripotassium citrate. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, 2818.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; MEHRDAD, A. Measurement and correlation of density for PEG + H₂O + NaHSO₄, NaH₂PO₄ e Na₂HPO₄ at three temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 386.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; NIKJOO, D. Phase diagrams for liquid-liquid and liquid-liquid equilibrium of the ternary poly(ethylene glycol) dimethyl ether 2000 + sodium carbonate + water system. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 2918.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; SADEGHI, R. Phase diagram data for several PPG + salt aqueous biphasic systems at 25°C. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50, 947.
- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; SALABAT, A. Phase diagrams of aliphatic alcohols + magnesium sulfate + water. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 1241.

- ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; SALABAT, A.; KABIRI-BADR, M. Volumetric properties of PEG + salt + water. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 559.
- ZASLAVSKY, B.Y. Aqueous Two-Phase partitioning, physical chemistry and bioanalytical applications. *Marcel Dekker*, New York, 1995.
- ZHANG, T.; LI, W.; ZHOU, W.; GAO, H.; WU, J.; XU, G.; CHEN, J.; LIU, H.; CHEN, J. Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol - based aqueous biphasic systems. *Hidrometallurgy*, 2001, 62, 41.
- ZHAO, Y.; GAO, J.; PENG, B.; QUE, Z.; GUO, M.; SHANG, M. Extraction and separation of nickel and cobalt from saprolite laterite ore by microwave-assisted hydrothermal leaching and chemical. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2013, 20, 612.
- ZVAROVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; VOROB'eva, G.A.; SPINAKOV, B.Y.; ZOLOTOV, Y.A. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochim. Acta*, 1984, 84, 449.
- ZVAROVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; VOROB'eva, G.A.; SPIVAKOV, B.Y.; ZOLOTOV, Y.A. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochimica Acta*, 1984, 3, 449.

9. Anexo A

9.1. Estudo preliminar utilizando-se vários extratantes

As Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4 apresentam as curvas de extração para níquel, cálcio e magnésio, obtidas nos testes adicionais realizados, em função da concentração dos agentes extratantes Cyanex 301, D2EPHA, Ácido Versático e Ácido Naftênico, respectivamente, no SAB, aplicando o pH 11,00 para o meio reacional. A concentração do extratante se apresenta variando entre zero (ausência de extratante) e o valor máximo de solubilidade para cada um destes, obtido empiricamente. Para o estudo dos extratantes Ácido Versático e Ácido Naftênico, os valores de extração do metal cálcio não foram apresentados por problemas técnicos durante a realização dos ensaios.

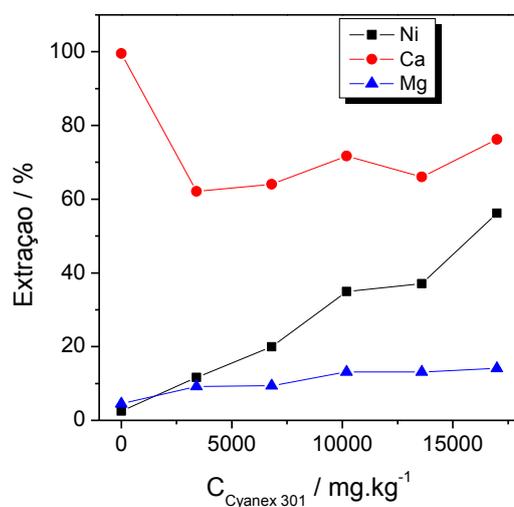


Figura A.1 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Cyanex 301, em pH 11,00.

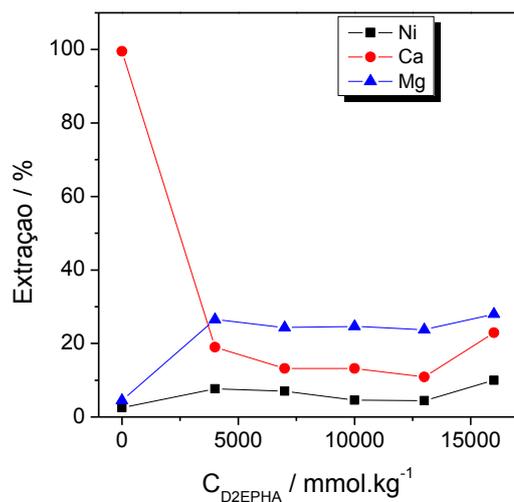


Figura A.2 – Comportamento de extração de Ni(II), Ca(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante D2EPHA, em pH 11,00.

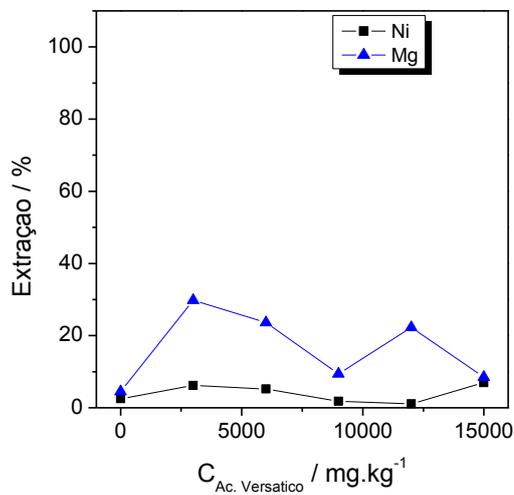


Figura A.3 – Comportamento de extração de Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Ácido Versático, em pH 11,00.

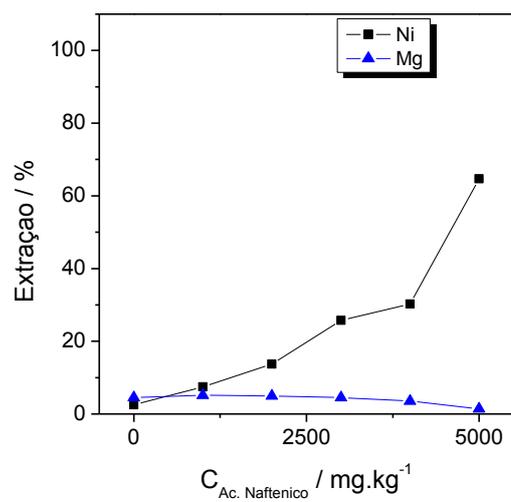


Figura A.4 – Comportamento de extração de Ni(II) e Mg(II) em SAB L64 + tartarato de sódio (CLA = 37,34 %m/m) utilizando o extratante Ácido Naftênico, em pH 11,00.