

SUELY DA SILVA ROCHA

**Estudo das Variáveis na Extração de Cobalto em um
Sistema Níquel/Cobalto Utilizando Análise de Variância**

Monografia apresentada ao
Curso de Especialização em Estatística com ênfase em Indústria e Mercado
Programa de Pós-Graduação em Estatística da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientador: Prof. Roberto Quinino

Belo Horizonte
Instituto de Ciências Exatas da UFMG

Julho / 2017

Universidade Federal de Minas Gerais
Programa de Pós-Graduação em Estatística

“ESTUDO DAS VARIÁVEIS NA EXTRAÇÃO DE COBALTO EM UM SISTEMA
NÍQUEL/COBALTO UTILIZANDO ANÁLISE DE VARIÂNCIA”

Autor: Suely da Silva Rocha
Orientador: Prof. Roberto Quinino

Monografia apresentada ao curso de
Especialização em Estatística do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial para
obtenção do título de Especialista em Estatística.

Belo Horizonte
Julho / 2017

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar.

AGRADECIMENTOS

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração, pela possibilidade de realizar o curso de pós-graduação em Estatística.

Ao meu orientador, Prof. Roberto Quinino, pelo empenho e dedicação na elaboração deste trabalho.

Ao Estêvão Magno e à Profa. Adriane Salum, por terem cedido os dados para a execução do trabalho, pelo apoio e incentivo.

À Fundação Mendes Pimentel (FUMP), pela disponibilização da bolsa de estudos.

Agradeço aos meus pais pelo apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo estatístico, utilizando a análise de variância (ANOVA), para avaliar a influência que os fatores temperatura (T), pH da fase de alimentação (P), relação de fases (R) e concentração de extratante (C) exercem nas variáveis-resposta extração de cobalto e seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel. Os dados para realizar a análise estatística foram obtidos do experimento 3⁴ realizado por ARAÚJO (2012), que visava à extração de cobalto presente em um licor sintético, com a mínima extração de níquel possível, empregando-se a técnica de extração líquido-líquido. O licor era constituído por 50g/L de níquel, 5,0g/L de cobalto e 11,3g/L de sódio. As condições estudadas por Araújo foram: T = 27, 40 e 60 °C; P = 4,5, 5,0 e 5,5; R = 1, 2 e 3; e C = 0,35, 0,44 e 0,59 mol/L. Com o procedimento ANOVA, obteve-se o modelo para as variáveis-resposta extração de cobalto (E_{Co}) e logaritmo da seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel ($\log\beta_{Co/Ni}$) e os gráficos de efeito principal. A partir dessa análise, pôde-se verificar que a temperatura e o pH têm um efeito positivo tanto para E_{Co} quanto para $\beta_{Co/Ni}$, que a concentração de extratante influencia positivamente E_{Co} , mas, para a faixa estudada por Araújo (2012), não foi observada influência em $\beta_{Co/Ni}$. No caso da relação de fases, observou-se que seu aumento provocou uma diminuição na extração de cobalto, e para a seletividade, houve a ocorrência de um mínimo para o valor de relação de fases intermediário.

Palavras-chave: ANOVA, níquel, cobalto, extração líquido-líquido

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema de um estágio de Extração Líquido-Líquido.....	3
FIGURA 2: Representação da fórmula estrutural do CYANEX [®] 272.....	5
FIGURA 3: Extração de metais a partir de soluções sulfúricas, utilizando, como extratante, CYANEX [®] 272 0,6M, com 10% v/v de p-nonilfenol, no diluente Kermac 470B. Fonte: CYTEC, (2008)	5
FIGURA 4: Comandos do Software Minitab [®] 17 para desenvolvimento do modelo linear generalizado.....	12
FIGURA 5: Comandos do Software Minitab [®] 17 para confecção de gráficos de efeitos principais	13
FIGURA 6: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo de E_{Co} e análise de resíduos para a variável resposta E_{Co} , considerando apenas os fatores principais	16
FIGURA 7: Gráfico de efeitos principais para a variável resposta E_{Co}	17
FIGURA 8: Análise de resíduos para a variável resposta $\beta_{Co/Ni}$ considerando os fatores principais.	19
FIGURA 9: Análise de resíduos para a variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$ considerando os fatores principais	21
FIGURA 10: Gráfico de efeitos principais para a variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$	24

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Fatores e níveis do experimento fatorial 3^4 , realizado por Araújo (2012), para o licor contendo níquel-cobalto	2
TABELA 2: Propriedades físico-químicas do níquel e cobalto	4
TABELA 3: Tabela de análise de variância para um Fatorial com 4 fatores, modelo de efeitos fixos	10
TABELA 4: Tabela de análise de variância para a variável resposta percentual de extração, considerando os fatores principais.....	14
TABELA 5: Variáveis dummy referentes aos fatores principais	14
TABELA 6: Valores das variáveis dummy dos fatores	15
TABELA 7: Tabela de análise de variância para variável resposta $\log\beta\text{Co/Ni}$ considerando os fatores principais.....	22
TABELA 8: Tabela de análise de variância para variável resposta $\log\beta\text{Co/Ni}$ considerando os fatores principais, exceto concentração de extratante	22

NOMENCLATURA

$[M]_{\text{aq}}$	Concentração da espécie de interesse na fase aquosa
$[M]_{\text{org}}$	Concentração da espécie de interesse na fase orgânica
A	Teor de aromaticidade no solvente orgânico (%)
C	Concentração do extratante CYANEX [®] 272
D	Coefficiente de distribuição
E	Percentual de extração
E_{Co}	Percentual de extração de cobalto
ELL	Extração líquido-líquido
P	pH
R	Relação de fases
T	Temperatura
β	Seletividade ou fator de separação
$\beta_{\text{Co/Ni}}$	Seletividade ou fator de separação do solvente para o cobalto em relação ao níquel

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Extração Líquido-Líquido.....	3
2.2	Separação Níquel-Cobalto.....	4
2.3	Variáveis Respostas da Extração Líquido-Líquido.....	6
2.4	Planejamento de Experimentos com Vários Fatores.....	6
2.4.1	Experimento fatorial 3^4	7
2.4.2	Análise Estatística - ANOVA.....	8
2.4.3	Adequação do modelo.....	10
3	Metodologia.....	12
4	Resultados e Discussão.....	14
5	Conclusões.....	25
	referências bibliográficas.....	26
	ANEXO A – Dados obtidos por ARAÚJO (2012).....	27
	ANEXO B – DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E DO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO.....	28

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo estatístico utilizando a análise de variância (ANOVA), para avaliar a influência que os fatores temperatura, pH da fase alimentação, relação de fases (razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica) e concentração de extratante exercem nas variáveis- respostas extração de cobalto e seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel. Os dados para realizar a análise estatística foram obtidos de ARAÚJO (2012) que visava à extração de cobalto presente em um licor sintético, com a mínima extração de níquel possível, empregando-se a técnica de extração líquido-líquido.

Os dois metais em questão têm alto valor de mercado. O níquel é um importante metal na produção de aços inoxidáveis para diversas finalidades; na fabricação de superligas de níquel, que possuem excelentes propriedades de resistência mecânica a altas temperaturas, o que garante seu uso na fabricação de turbinas de aviões, motores de foguete, reatores nucleares e usinas termoeletricas. O níquel é também largamente utilizado na produção de baterias recarregáveis, setor que se expandiu com o crescimento da indústria de eletrônicos, e na cunhagem de moedas. O cobalto é utilizado como catalisador no refino de petróleo e em algumas outras reações químicas, na fabricação de algumas ligas especiais, para turbinas aeronáuticas e a gás, e seus sais são utilizados para dar coloração a porcelanas, vidros e esmaltes (DNPM, 2009).

O cobalto e o níquel são muito semelhantes quimicamente, o que torna sua separação difícil, e como na natureza, muitas vezes, eles se apresentam associados, existem muitos estudos para a melhoria dos processos de separação desses metais. A extração líquido-líquido é o processo mais utilizado e estudado para a separação níquel-cobalto a partir de soluções de sulfatos, embora existam diversos estudos também envolvendo soluções amoniacais. Para a separação entre níquel e cobalto, industrialmente, também é utilizada a adsorção em resina, que não será abordada neste trabalho.

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica utilizada na purificação de substâncias em diferentes setores industriais, além do setor mineral, como farmacêutico, alimentício e nuclear.

ARAÚJO (2012) realizou um experimento fatorial 3^4 sem réplicas para um sistema contendo níquel e cobalto empregando a técnica de ELL. Foi estudado um sistema, cujo licor composto continha aproximadamente 50g/L de níquel, 5,0g/L de cobalto e 11,3g/L de sódio, visando obter uma solução de níquel purificada. O experimento fatorial realizado possui quatro fatores: temperatura (T), pH (P), relação de fases (R) e concentração do extratante CYANEX[®] 272 (C).

Na TABELA 1, são apresentados os níveis dos fatores estudados e, no ANEXO A, são apresentados os resultados dos 81 tratamentos (fatorial 3⁴) realizados por Araújo (2012).

TABELA 1: Fatores e níveis do experimento fatorial 3⁴, realizado por Araújo (2012), para o licor contendo níquel-cobalto

Fatores				
	Temperatura (°C)	pH	Relações de Fases	Concentração de Extratante (mol/L)
Níveis	27	4,5	1	0,35
	40	5,0	2	0,44
	60	5,5	3	0,59

O objetivo do presente trabalho é identificar como os fatores, temperatura, pH da fase alimentação, relação de fases (razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica) e concentração de extratante, influenciam nas variáveis respostas extração de cobalto e seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel para o sistema em questão. Assim, a partir do experimento fatorial 3⁴ (4 fatores com 3 níveis cada), foi realizado um estudo estatístico, utilizando a análise de variância (ANOVA) do programa MINITAB, versão 17, método General Linear Model.

O documento final é constituído de 6 partes. A primeira é uma breve introdução, em que são destacados os objetivos do presente trabalho. A segunda é a revisão bibliográfica, explicando sobre a extração líquido-líquido, principais aspectos dessa técnica e abordando aspectos da análise estatística. A metodologia é apresentada na terceira parte, e os resultados e a discussão dos mesmos na quarta parte. A quinta parte trata da conclusão do trabalho realizado. Na sexta parte, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas ao longo deste estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido (ELL), também conhecida como extração por solvente (SX, do inglês *Solvent Extraction*) é uma operação unitária que se baseia na distribuição de um soluto entre dois solventes líquidos imiscíveis, ou apenas parcialmente miscíveis entre si, um de natureza orgânica e outro de natureza aquosa. Na maioria dos casos, a fase aquosa é a fase que contém o soluto que se deseja extrair, como ocorre com sistemas metálicos, foco deste trabalho.

Na ELL, a alimentação é a solução que contém o soluto que se deseja extrair. Essa solução é contatada com um solvente que possua características químicas que permitam a extração do soluto. A transferência de massa ocorre da solução de alimentação para o solvente até que o equilíbrio químico seja alcançado. Assim, obtêm-se duas soluções: o *extrato*, solvente enriquecido no soluto, e o *refinado*, solução de alimentação empobrecida de soluto. Na FIGURA 1, é apresentada esquematicamente a distribuição do soluto entre as duas fases.

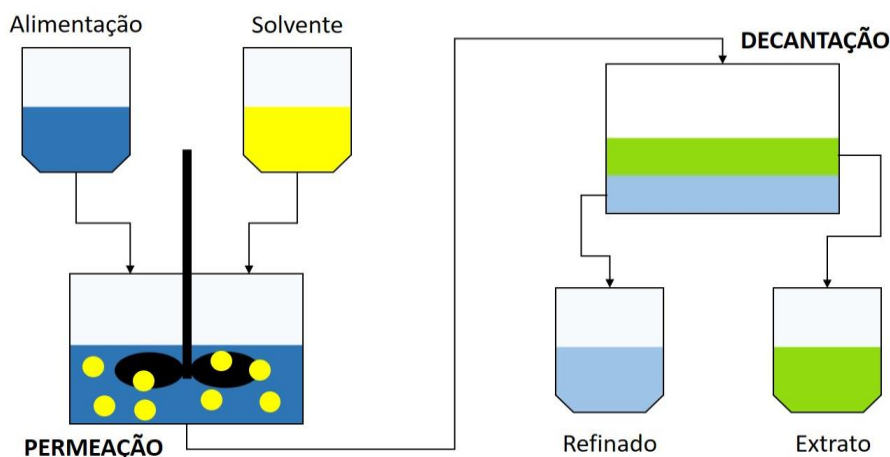


FIGURA 1: Fluxograma esquemático da Extração Líquido-Líquido

Em sistemas metálicos, como o caso deste trabalho, a alimentação é uma solução aquosa e o solvente é uma fase orgânica, comumente composta pelo diluente, extratante e modificador. Para um determinado sistema em que se deseja utilizar a ELL, deve-se escolher uma combinação de extratante, modificador e diluente, de modo a se obter o melhor sistema para realizar a extração. Algumas características devem ser observadas:

- o extratante é o componente ativo do solvente e deve ser compatível com o soluto de interesse. No entanto, nenhum extratante é inteiramente específico para um soluto, sua especificidade

depende de vários fatores como pH, temperatura, complexação na fase aquosa/orgânica, concentração de metal na fase aquosa, concentração de extratante, etc.

- o modificador deve ser escolhido de forma a melhorar a solubilidade do extratante e do complexo metálico no solvente, minimizando, assim, a formação de uma terceira fase que é indesejável no processo. Caso não sejam verificados os problemas de solubilidade citados, não é necessário o uso do modificador.

- o diluente deve ser o mais insolúvel possível na alimentação, porém, o extratante, o complexo extratante-soluto e o modificador devem apresentar alta solubilidade nele.

2.2 Separação Níquel-Cobalto

O cobalto e o níquel são muito semelhantes quimicamente, como é mostrado na TABELA 2, e são comumente encontrados associados na natureza. Os minerais de níquel são principalmente os sulfetos milerita (NiS) e pentlandita ((Fe,Ni)₉S₈), e se apresentam associados a outros sulfetos metálicos, geralmente de cobre e de cobalto.

TABELA 2: Propriedades físico-químicas do níquel e cobalto

Parâmetros	Níquel	Cobalto
Aspecto	Metal branco-prateado	Metal branco-azulado
Massa Específica (g/cm ³)	8,9	8,9
Ponto de fusão (°C)	1.455	1.495
Calor de fusão (kJ/mol)	17,3	16,2
Número atômico	28	27
Massa atômica (g/gmol)	58,69	58,93

Há, na literatura, diversos estudos sobre a separação níquel-cobalto, a partir de diferentes tipos de soluções (sulfúricas, clorídricas, nítricas, etc.) e em diferentes concentrações. ARAÚJO (2012) estudou um sistema sulfúrico, em que a fase aquosa continha, aproximadamente 50g/L de níquel, 5,0g/L de cobalto e 11,3g/L de sódio, visando à remoção de cobalto. O extratante escolhido foi o CYANEX[®] 272 (ácido bis(2,4,4-trimetil-pentil) fosfínico), um derivado do ácido fosfínico, cuja estrutura encontra-se apresentada na

FIGURA 2. Esse extratante é muito utilizado para realizar a separação entre os dois íons em discussão, entretanto também pode ser empregado na remoção de outros íons metálicos.

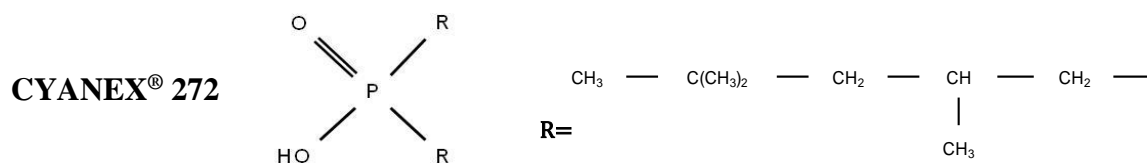


FIGURA 2: Representação da fórmula estrutural do CYANEX® 272

A Cytec Industries Inc. (2008) apresentou graficamente em seu catálogo a relação entre percentual de extração e pH para diferentes íons, utilizando CYANEX® 272 (FIGURA 3), a partir de solução sulfúrica. Para a obtenção das curvas apresentadas, os ensaios foram realizados partindo-se de soluções aquosas contendo um único metal com concentração igual a 0,015 mol/L. O tempo de contato das fases aquosa e orgânica foi de 5 minutos, a relação volumétrica A/O foi de 1:1, a temperatura igual a 50°C e o pH na fase aquosa foi mantido com a adição de NH₄OH ou H₂SO₄. O solvente orgânico era composto por 0,6 mol/L de CYANEX® 272, 10% v/v de p-nonilfenol (modificador) e Kermac 470B (diluyente). Na FIGURA 3, pode-se observar o pH_{1/2} para o cobalto e níquel, pH em que se obtém 50% de extração, igual a 3,7 e 6,7, respectivamente.

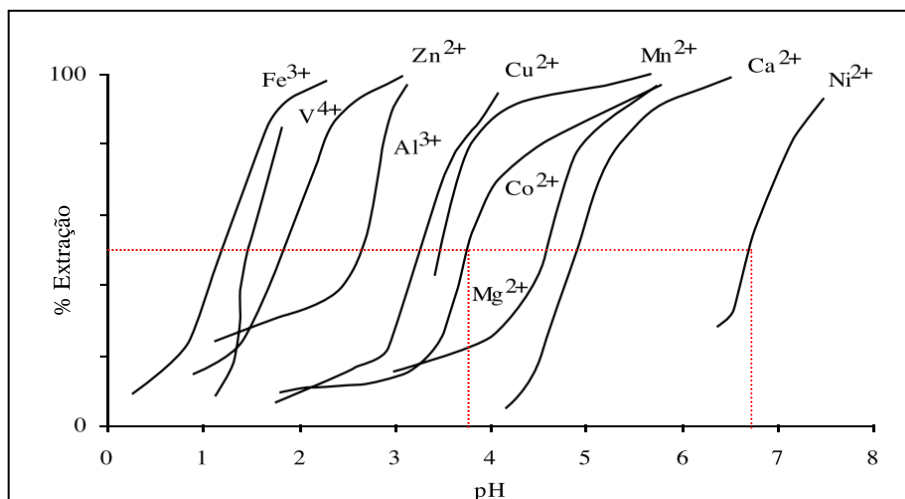


FIGURA 3: Extração de metais a partir de soluções sulfúricas, utilizando, como extratante, CYANEX® 272 0,6 mol/L, com 10% v/v de p-nonilfenol, no diluyente Kermac 470B (CYTEC, 2008).

2.3 Variáveis Respostas da Extração Líquido-Líquido

As principais variáveis respostas do processo de ELL são: o coeficiente de distribuição, o fator de separação e o percentual de extração.

O coeficiente de distribuição (D) é a razão entre a concentração da espécie de interesse na fase orgânica ($[M]_{org}$) e a sua concentração na fase aquosa ($[M]_{aq}$), no equilíbrio. Pode ser expresso pela EQUAÇÃO (1), na qual o asterisco refere-se à condição de equilíbrio.

$$D = \frac{[M]_{org}^*}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

Dessa forma, quanto maior o valor do coeficiente de distribuição, maior a capacidade de extração do componente de interesse pelo solvente. O valor do coeficiente de distribuição irá depender de diversos fatores como a concentração de extratante, temperatura, pH, razão dos volumes das fases orgânica e aquosa, entre outros (RITCEY & ASHBROOK, 1984).

O fator de separação (β) ou seletividade mede a efetividade de um solvente para separar o soluto de interesse (A) de outro soluto ou de impureza também presente em solução (I). Matematicamente, é a razão entre os coeficientes de distribuição do soluto de interesse (A) e do outro soluto (I), como mostrado na EQUAÇÃO (2) (SALUM & KONZEN, 2008).

$$\beta = \frac{D_A}{D_I} = \frac{\frac{[M_A]_{org}^*}{[M_A]_{aq}}}{\frac{[M_I]_{org}^*}{[M_I]_{aq}}} = \frac{[M_A]_{org}^* \cdot [M_I]_{aq}}{[M_A]_{aq} \cdot [M_I]_{org}^*} \quad (2)$$

O percentual de extração (% E) é a razão entre a massa de soluto transferida da solução de alimentação para a fase orgânica em relação à massa de soluto inicialmente presente na solução de alimentação (SALUM & KONZEN, 2008), conforme mostrado na EQUAÇÃO 3.

$$\%E = \left(\frac{m_{\text{extraída de soluto}}}{m_{\text{inicial do soluto}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

2.4 Planejamento de Experimentos com Vários Fatores

Um experimento planejado é um teste, ou série de testes, no qual são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de um processo, de modo a se observar e identificar mudanças na variável resposta. A variável resposta é a variável de interesse em um experimento.

As variáveis que influenciam a variável resposta, variáveis estudadas no experimento, são denominadas fatores; existem fatores controláveis e incontroláveis em qualquer sistema

analisado. Os fatores incontrolláveis ou ruídos, em sua grande parte, estão relacionados com o desgaste e aquecimento de partes de um equipamento durante o ensaio, erros experimentais, etc. Para minimizar a influência dos ruídos na variável resposta e eliminar a tendenciosidade, os experimentos devem ser realizados de forma aleatorizada.

Os valores que um fator pode assumir são suas categorias. As categorias são chamadas de tipos caso os fatores sejam qualitativos e níveis se os fatores forem quantitativos. Cada diferente combinação de categorias considerando fatores diferentes é chamada de tratamento.

O efeito de um fator é definido como a variação na variável resposta produzida pela mudança no nível do fator. Uma vez que o efeito de um fator dependa de um nível de outro fator, há interação entre fatores. Quando a interação está presente, os efeitos principais dos fatores envolvidos na interação podem não ter muito significado.

Um experimento fatorial é aquele em que se investigam todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores (tratamentos) e pode ser utilizado para:

- determinar quais variáveis (fatores) têm maior influência sobre a variável resposta.
- otimizar o processo, determinando o melhor valor para as variáveis, dentre os níveis estudados, que tornam a variável resposta o mais próximo possível do valor nominal desejado.

2.4.1 Experimento fatorial 3⁴

Um experimento fatorial 3⁴ é composto por 4 fatores com 3 níveis cada. Este pode originar um modelo que contenha 4 efeitos principais, 6 interações de segunda ordem, 4 interações de terceira ordem e 1 interação de quarta ordem.

Considerando os fatores A, B, C e D, com três níveis cada, pode-se representar o modelo estatístico de acordo com a EQUAÇÃO 4, considerando k o número de réplicas e i o número de níveis dos fatores.

$$Y_{ik} = \mu + \tau_i + \alpha_i + \beta_i + \gamma_i + \tau\alpha_i + \tau\beta_i + \tau\gamma_i + \alpha\beta_i + \alpha\gamma_i + \beta\gamma_i + \tau\alpha\beta_i + \tau\alpha\gamma_i + \tau\beta\gamma_i + \alpha\beta\gamma_i + \tau\alpha\beta\gamma_i + \epsilon_{ik} \quad (4)$$

$$\begin{cases} i = 1, 2, 3 \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

Em que:

μ = efeito médio global;

τ_i = efeito do i – ésimo nível do fator A;

α_i = efeito do i – ésimo nível do fator B;

β_i = efeito do i – ésimo nível do fator C;
 γ_i = efeito do i – ésimo nível do fator D;
 $\tau\alpha_i$ = efeito de interação entre A e B;
 $\tau\beta_i$ = efeito de interação entre A e C;
 $\tau\gamma_i$ = efeito de interação entre A e D;
 $\alpha\beta_i$ = efeito de interação entre B e C;
 $\alpha\gamma_i$ = efeito de interação entre B e D;
 $\beta\gamma_i$ = efeito de interação entre C e D;
 $\tau\alpha\beta_i$ = efeito de interação entre A, B e C;
 $\tau\alpha\gamma_i$ = efeito de interação entre A, B e D;
 $\tau\beta\gamma_i$ = efeito de interação entre A, C e D;
 $\alpha\beta\gamma_i$ = efeito de interação entre B, C e D;
 $\tau\alpha\beta\gamma_i$ = efeito de interação entre A, B, C e D;
 ϵ_{ik} = componente do erro aleatório.

O erro aleatório (ϵ_{ik}) deve possuir distribuição normal, com média zero e variância σ^2 . À medida que o número de fatores cresce em um experimento fatorial, o número de efeitos que podem ser estimados também cresce. Em muitas situações, o princípio da esparsidade dos efeitos se aplica, ou seja, o sistema é dominado pelos efeitos principais e interações de ordem baixas. Assim, interações de terceira ordem e ordens superiores são negligenciadas.

Quando o número de fatores for moderadamente grande, como por exemplo maior ou igual a 4, é comum realizar um planejamento fatorial sem réplicas. A falta de réplicas implica na impossibilidade de calcular o erro puro, pois não há como calcular o número de graus de liberdade do erro. Dessa forma, para analisar os dados de um experimento fatorial sem réplicas, o efeito de interação de ordem superior precisa ser negligenciado e a média quadrática da interação de maior ordem é utilizada como a média quadrática do erro.

2.4.2 Análise Estatística - ANOVA

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para testar a igualdade dos efeitos dos tratamentos quando se trabalha com experimentos fatoriais. As hipóteses testadas pela ANOVA para os efeitos principais dos fatores e as interações são:

- considerando o efeito principal.

H_0 : Nenhum efeito principal causado pelos níveis de um fator.

H_1 : No mínimo um efeito principal causado pelos níveis de um fator.

- considerando o efeito de interação.

H_0 : Nenhum efeito de interação causado pela combinação de níveis entre fatores.

H_1 : No mínimo um efeito de interação causado pela combinação de níveis entre fatores.

A ANOVA testa essas hipóteses pela decomposição da variabilidade total dos dados (SQ_T) em suas partes componentes, comparando, então os vários componentes dessa decomposição. A partir da variabilidade ou soma de quadrados de cada fator e interação, juntamente com seu respectivo grau de liberdade e a soma do quadrado do erro, é calculado a estatística de teste F. Para um experimento fatorial sem réplicas, é necessário adotar o princípio de esparsidade para calcular a variabilidade do erro (soma do quadrado do erro). O MINITAB, também, imprime, nos resultados da ANOVA, o p-valor para cada estatística de teste. Assim, pode-se avaliar a conclusão final do teste de hipótese de duas formas:

- comparando o valor da estatística do teste F com o valor obtido a partir da distribuição teórica, para um valor pré-fixado do nível de significância. Se a estatística de teste resultar em um valor superior ao valor obtido a partir da distribuição teórica, rejeita-se a hipótese nula. Caso contrário, não se rejeita a hipótese nula.

- Comparando o p-valor com o nível de significância adotado. Quando o p-valor assumir um valor superior ao nível de significância, a hipótese nula não será rejeitada. Para valores de p-valor menores que o nível significância, rejeita-se a hipótese nula.

O fator que possui maior efeito sob a variável resposta é aquele que possui maior estatística F ou menor p-valor. O nível de significância adotado neste trabalho será de 5%, devido ser um valor comumente utilizado, ou seja, efeitos com p-valor superiores a 5% serão desprezados.

Considerando SQ como a variabilidade ou soma dos quadrados, MQ como a média quadrática, i como o número de níveis dos fatores, A, B, C e D como os fatores, obtém-se a tabela de análise de variância para o modelo de efeito fixo, de um experimento fatorial 3^4 sem réplicas (vide TABELA 3). O modelo de efeito fixo significa que apenas os fatores e níveis analisados interferem no sistema. As hipóteses sobre os efeitos principais dos fatores e interações são testadas a partir da estatística de teste F.

TABELA 3: Tabela de análise de variância para um Fatorial com 4 fatores, modelo de efeitos fixos

	Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F ₀
Efeitos Principais	A	SQ _A	i-1	MQ _A = SQ _A /(i-1)	MQ _A /MQ _E
	B	SQ _B	i-1	MQ _B = SQ _B /(i-1)	MQ _B /MQ _E
	C	SQ _C	i-1	MQ _C = SQ _C /(i-1)	MQ _C /MQ _E
	D	SQ _D	i-1	MQ _D = SQ _D /(i-1)	MQ _D /MQ _E
Efeitos de Interação de 2ª ordem	AB	SQ _{AB}	(i-1) ²	MQ _{AB} = SQ _{AB} /(i-1) ²	MQ _{AB} /MQ _E
	AC	SQ _{AC}	(i-1) ²	MQ _{AC} = SQ _{AC} /(i-1) ²	MQ _{AC} /MQ _E
	AD	SQ _{AD}	(i-1) ²	MQ _{AD} = SQ _{AD} /(i-1) ²	MQ _{AD} /MQ _E
	BC	SQ _{BC}	(i-1) ²	MQ _{BC} = SQ _{BC} /(i-1) ²	MQ _{BC} /MQ _E
	BD	SQ _{BD}	(i-1) ²	MQ _{BD} = SQ _{BD} /(i-1) ²	MQ _{BD} /MQ _E
	CD	SQ _{CD}	(i-1) ²	MQ _{CD} = SQ _{CD} /(i-1) ²	MQ _{CD} /MQ _E
Efeitos de Interação de 3ª ordem	ABC	SQ _{ABC}	(i-1) ³	MQ _{ABC} = SQ _{ABC} /(i-1) ³	MQ _{ABC} /MQ _E
	ABD	SQ _{ABD}	(i-1) ³	MQ _{ABD} = SQ _{ABD} /(i-1) ³	MQ _{ABD} /MQ _E
	ACD	SQ _{ACD}	(i-1) ³	MQ _{ACD} = SQ _{ACD} /(i-1) ³	MQ _{ACD} /MQ _E
	BCD	SQ _{BCD}	(i-1) ³	MQ _{BCD} = SQ _{BCD} /(i-1) ³	MQ _{BCD} /MQ _E
Erro Puro	ABCD	SQ _E = SQ _{ABCD}	(i-1) ⁴	MQ _E = SQ _{ABCD} /(i-1) ⁴	MQ _{ABCD} /MQ _E

2.4.3 Adequação do modelo

Os resíduos são as diferenças entre os pontos observados e os respectivos valores estimados (ou ajustados) obtidos a partir do modelo estatístico e desempenham um papel importante na verificação da adequação de um modelo.

O resíduo padronizado é igual ao valor de um resíduo, dividido por uma estimativa de seu desvio padrão. Este é muito utilizado na identificação de *outliers*, sendo que o MINITAB considera como *outliers* os pontos que apresentam resíduos padronizados maiores que 2 e menores que -2.

As suposições de adequação de um modelo consiste nos resíduos possuírem distribuição normal, serem independentes, com média zero e variância constante σ^2 . Se forem observadas evidências de fortes violações na suposição do modelo, esse deve ser invalidado ou deve-se proceder a transformações dos dados originais (MONTGOMERY & RUNGER, 2009).

A suposição de normalidade pode ser verificada pela construção de um gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

O teste de normalidade avalia as hipóteses:

$$\begin{cases} H_0: \text{Resíduos seguem distribuição normal} \\ H_1: \text{Resíduos não seguem distribuição normal} \end{cases}$$

Para verificar a suposição de independência entre os resíduos, é necessário plotar o gráfico de resíduos *versus* a ordem de coleta dos dados.

A suposição de variância constante pode ser verificada por meio do gráfico dos resíduos *versus* o valor ajustado (ou previsto). Os pontos devem estar distribuídos aleatoriamente em torno da média zero, sem apresentar um padrão evidente.

Uma forma de avaliar o ajuste do modelo proposto aos dados é através do coeficiente de determinação (R^2) que visa determinar a parcela da variabilidade amostral que foi, de fato, explicada pelo modelo. O R^2 varia entre 0 e 1 (ou 0% e 100%). Esta medida é problemática uma vez que ela sempre aumentará quando uma variável for adicionada ao modelo. Por este motivo, opta-se, normalmente, por utilizar o coeficiente ajustado que desconta o efeito de um elevado número de variáveis explicativas (MONTGOMERY & RUNGER, 2009).

3 METODOLOGIA

A partir do experimento fatorial 3^4 sem réplicas para a extração de cobalto do licor contendo níquel/cobalto, obtido por Araújo (2012), foram utilizados o procedimento de análise de variância (ANOVA) e o gráficos de efeitos principais para identificar os fatores significantes para explicar as variáveis respostas, percentual de extração de cobalto (E_{Co}) e seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel ($\beta_{Co/Ni}$). Também, obteve-se um modelo, com o menor número de variáveis possível, para avaliar a influência das variáveis. Para obtenção dos modelos, foi necessário excluir *outliers* de acordo com a indicação do resíduo padronizado maior que o valor 2 em módulo e analisar os gráficos de resíduos para adequação do modelo.

Para obter o modelo para a variável resposta E_{Co} e $\beta_{Co/Ni}$, foi realizado o procedimento de análise de variância ANOVA, considerando apenas os fatores principais, utilizando o ajuste de modelo linear generalizado no Minitab® 17, de acordo com a FIGURA 4.

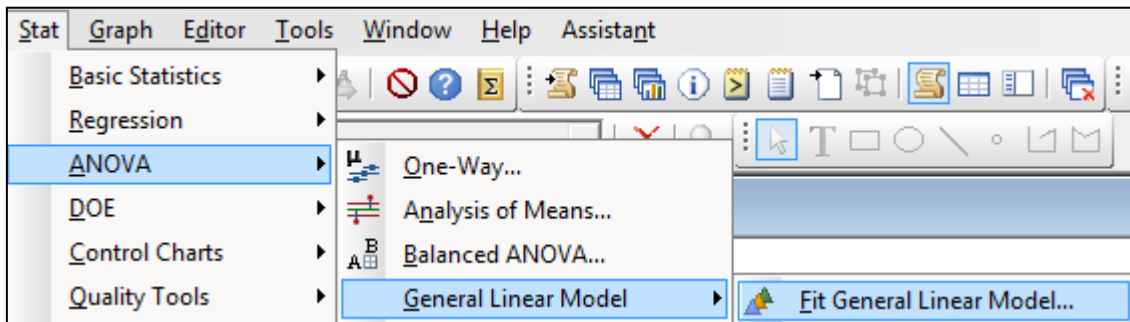


FIGURA 4: Comandos do software Minitab® 17 para desenvolvimento do modelo linear generalizado

Visando obter um modelo que seguisse as suposições de normalidade e homocedasticidade dos resíduos, com o menor número de variáveis possível, optou-se por realizar uma transformação na variável resposta $\beta_{Co/Ni}$, avaliando o modelo do logaritmo da seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel ($\log\beta_{Co/Ni}$) em função dos fatores principais, a partir do procedimento de análise de variância.

A escolha do modelo foi realizada baseada nas premissas de normalidade, variância constante e independência dos resíduos, em função do valor de R^2 e do menor número de variáveis possível. O nível de significância adotado neste trabalho foi de 5%. Assim, fatores que possuem p-valor superior a 5% são eliminadas do modelo, determinando quais variáveis explicativas irão

compor o modelo. Após a eliminação de todas as variáveis não significantes, é obtido um novo modelo, mediante o ajuste de modelo linear generalizado (ANOVA).

Os gráficos de efeitos principais para os fatores T, P, C e R foram obtidos por meio do software Minitab® 17, utilizando o procedimento de análise de variância ANOVA, gráficos de efeitos principais, de acordo com a FIGURA 5. Esses gráficos foram utilizados para corroborar os dados obtidos da análise de variância.

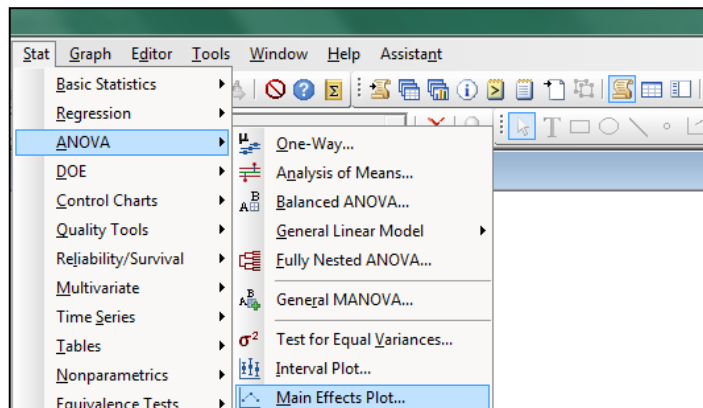


FIGURA 5: Comandos do software Minitab® 17 para confecção de gráficos de efeitos principais

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo da extração de cobalto e na separação cobalto-níquel, Araújo (2012), em um experimento fatorial 3^4 , tendo como variáveis temperatura (T), concentração do extratante CYANEX[®] 272 (C), pH da fase alimentação (P) e razão entre o volume das fases aquosa e orgânica (R), obteve, para cada condição, o percentual de extração (E_{Co}) e a seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel ($\beta_{Co/Ni}$).

A variável resposta E_{Co} foi estudada em função dos fatores principais (T, C, P e R) através do modelo linear generalizado, usando o procedimento de análise de variância (ANOVA). Os dados obtidos, considerando os fatores principais, podem ser visualizados na TABELA 4.

TABELA 4: Tabela de análise de variância para a variável resposta percentual de extração, considerando os fatores principais

Fatores	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P-valor
T	2	8857	4428,37	140,28	0
C	2	3767	1883,44	59,66	0
P	2	13896	6947,88	220,09	0
R	2	17855	8927,51	282,79	0
Erro	62	1957	31,57		
Total	70	45274			

S = 5,61862 R-Sq = 95,68% R-Sq(adj) = 95,12%

Considerando o nível de significância de 5%, verifica-se que todas as variáveis principais na TABELA 4 exercem influência sobre a variável resposta E_{Co} , pois possuem p-valor menor que o nível de significância adotado. O modelo obtido possui R^2 igual a 95,68%, ou seja, os fatores principais contribuem em 95,68% para explicar a variabilidade da variável resposta E_{Co} . Devido ao valor de R^2 encontrado, decidiu-se não avaliar a contribuição das interações de 2^a e 3^a ordens.

Utilizando *variáveis dummy*, pode-se apresentar o modelo de acordo com a EQUAÇÃO 5, sendo que, na TABELA 5, são apresentados os fatores e suas respectivas *variáveis dummy*.

TABELA 5: Variáveis dummy referentes aos fatores principais

Fatores	Dummy
Temperatura	D1 e D2
Concentração	D3 e D4
pH	D5 e D6
Relação volumétrica de fases (A/O)	D7 e D8

$$\%E_{Co} = 65,078 - 15,292D_1 + 2,973D_2 - 9,393D_3 + 0,905D_4 - 18,335D_5 + 0,845D_6 + 20,452D_7 - 1,212D_8 \quad (5)$$

Os valores preditos de E_{Co} para todos os tratamentos utilizados no desenvolvimento do modelo podem ser obtidos substituindo-se os valores das *variáveis dummy* (TABELA 6) na EQUAÇÃO 5.

TABELA 6: Valores das variáveis dummy dos fatores

Temperatura			Concentração do Extratante			pH			Relação de fases		
Níveis	D1	D2	Níveis	D3	D4	Níveis	D5	D6	Níveis	D7	D8
27	1	0	0,35	1	0	4,5	1	0	1	1	0
40	0	1	0,44	0	1	5,0	0	1	2	0	1
60	-1	-1	0,59	-1	-1	5,5	-1	-1	3	-1	-1

Antes de se fazer uma avaliação do modelo, analisaram-se as suposições de adequação do mesmo. Inicialmente, utilizando a FIGURA 6, verificou-se se os resíduos possuem distribuição normal, são independentes, com média zero e variância constante σ^2 .

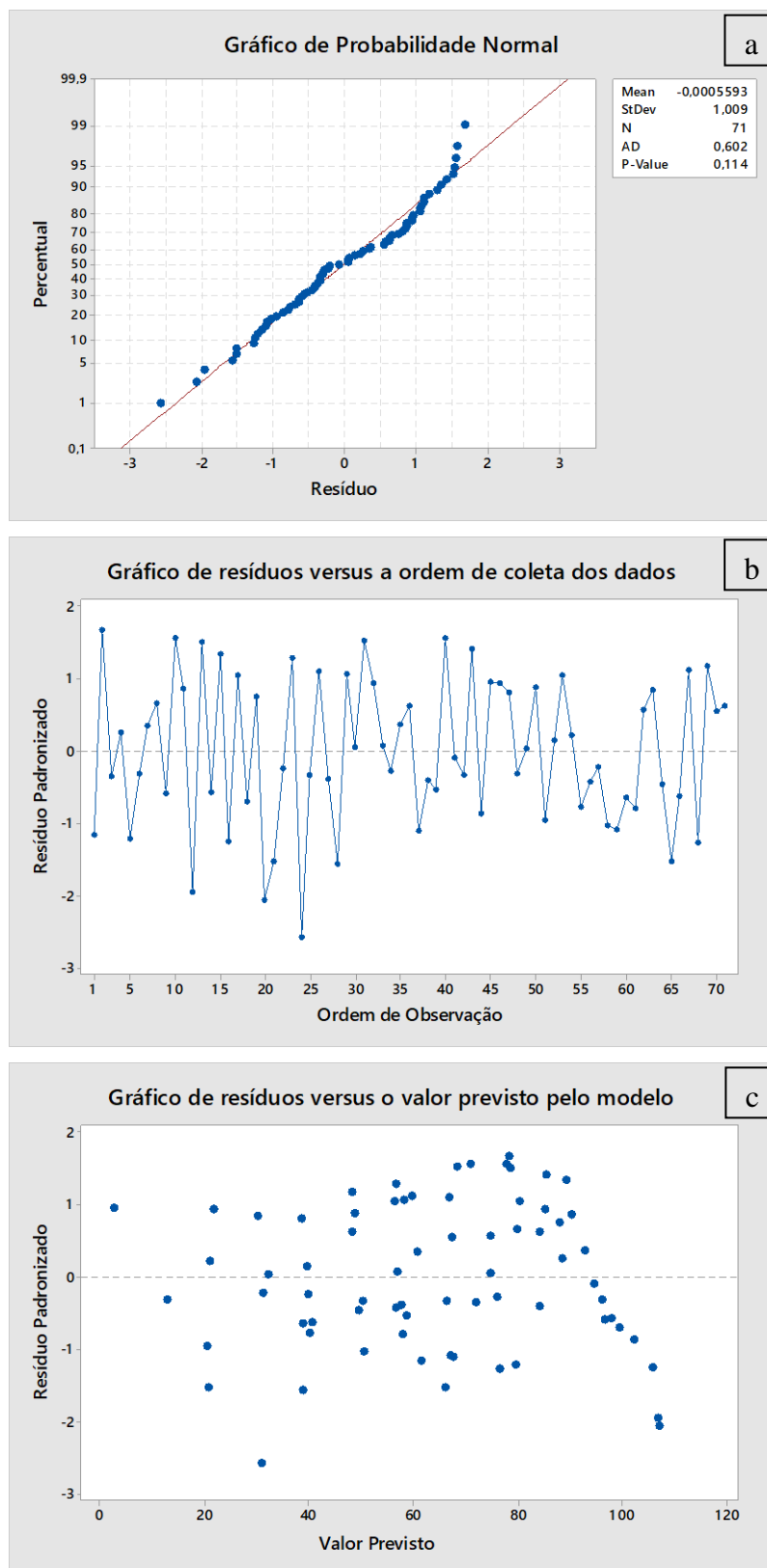


FIGURA 6: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo de E_{C_0} (a) e análise de resíduos para a variável resposta E_{C_0} (b e c), considerando apenas os fatores principais

De acordo com o gráfico de probabilidade normal, apresentado na FIGURA 6 (a), os resíduos possuem distribuição normal, pois o p-valor encontrado, 0,114, é superior ao nível de significância adotado (5%). Além disso, verifica-se que os resíduos estão distribuídos uniformemente ao longo da reta teórica (FIGURA 6a). O gráfico de resíduos *versus* a ordem de coleta dos dados, apresentado na FIGURA 6 (b) não apresenta nenhum padrão de comportamento, corroborando com a suposição de independência dos resíduos. No gráfico de resíduos *versus* o valor previsto pelo modelo (FIGURA 6c) não é observada falta de homogeneidade de variância. Após essa análise, constatou-se que o modelo atende as premissas exigidas.

Para verificar como os fatores T, P, C e R influenciam na variável resposta E_{Co} confeccionou-se o gráfico de efeitos principais, apresentado na FIGURA 7.

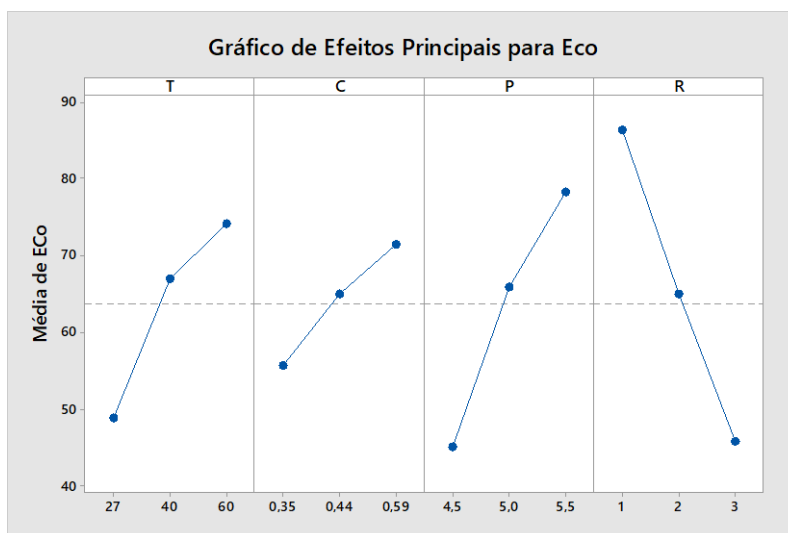


FIGURA 7: Gráfico de efeitos principais para a variável resposta E_{Co}

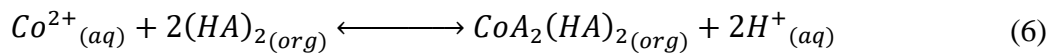
Constata-se que o aumento de T, C e P, provocaram um aumento no percentual de extração de cobalto, enquanto o aumento em R promoveu uma diminuição. O efeito na extração é maior quando a temperatura é alterada de 27°C para 40°C do que de 40°C para 60°C. O efeito na extração é maior quando o pH é alterado de 4,5 para 5,0 do que de 5,0 para 5,5. Para C e R, praticamente, não foi observada mudança na inclinação da reta, ou seja, a variação no efeito foi constante, e C exerce a menor influência sobre o percentual de extração de cobalto, para a faixa de concentrações estudadas, visto que a curva possui menor inclinação dentre os fatores.

A FIGURA 7 corresponde a uma representação gráfica da EQUAÇÃO 5. Assim, o efeito médio global dos fatores (65,078) é mostrado como uma linha tracejada na FIGURA 7. Os pontos correspondentes às temperaturas de 27 e 40 °C, respectivamente, estão a -15,292 e 2,973 da

linha tracejada. Para a temperatura de 60 °C, deve-se fazer uma combinação das temperaturas 27 e 40 °C, como apresentado na TABELA 6, somando-se o negativo das contribuições dessas duas temperaturas, o que equivale a 12,319. Dessa mesma forma, pode-se fazer a análise dos outros termos da equação, sendo o resultado, o que está apresentado na FIGURA 7, como já dito.

Pela análise, tanto da FIGURA 7 quanto da EQUAÇÃO 5, constata-se que os fatores que mais influenciam a variável resposta E_{Co} , considerando as condições analisadas por ARAÚJO 2012, são, nesta ordem, relação de fases, pH da fase alimentação, temperatura e concentração de extratante.

A partir da análise estatística, pode-se realizar uma análise do sistema considerando a extração de cobalto utilizando o CYANEX® 272, representado como HA, atentando-se ao fato que esse extratante comumente encontra-se na forma de dímeros, ou seja, será representado como $(HA)_2$. A seguir, a equação de extração pode ser representada pela EQUAÇÃO 6.



A constante de equilíbrio, K, para essa equação pode ser representada pela EQUAÇÃO 7, em que os termos entre colchetes representam as concentrações da substância indicada.

$$K = \frac{[CoA_2(HA)_2][H^+]^2}{[Co^{2+}][(HA)_2]^2} \quad (7)$$

Com alguns passos apresentados no ANEXO B, chega-se à expressão representada pela EQUAÇÃO 8, em que o percentual de extração é representado como uma função da constante de equilíbrio (K), do pH, da concentração final de extratante ($[(HA)_2]$) e da relação de fases (R).

$$\log \left(\frac{\frac{E}{100\%}}{1 - \frac{E}{100\%}} \right) = \log K + 2pH + 2\log[(HA)_2] - \log R \quad (8)$$

Considerando-se que a constante de equilíbrio é basicamente uma função da temperatura (T) e a concentração final de extratante como uma função da concentração inicial de extratante (C), pode-se representar o percentual de extração, resumidamente, na forma da EQUAÇÃO 9.

$$E = f(T) + f(pH) + f(C) - f(R) \quad (9)$$

Como mostrado na EQUAÇÃO 9, o percentual de extração pode ser descrito como uma função dos fatores principais. Pela análise da EQUAÇÃO 9, comparando-se com a FIGURA 7, observam-se os mesmos sinais com relação à inclinação das curvas. Um aumento na temperatura promove um aumento no percentual de extração, porque promove um aumento na constante de equilíbrio e na velocidade de transferência de massa, que implica uma extração mais rápida. Um aumento no pH também promove um aumento no percentual de extração, pois favorece a desprotonação do extratante ácido e favorece a formação do complexo cobalto-extratante. O aumento na concentração do extratante aumenta o percentual de extração pelo fato de se ter mais extratante disponível no meio, em contrapartida à relação de fases que seu aumento promove uma redução na quantidade de extratante disponível, ou seja, diminui o percentual de extração.

A seletividade do extratante pelo cobalto em relação ao níquel ($\beta_{Co/Ni}$) foi estudada em função dos fatores principais (T, C, P e R) através do modelo linear generalizado, usando o procedimento de análise de variância (ANOVA). A partir desse procedimento, descobriu-se que as suposições de normalidade, independência e homocedasticidade dos resíduos não foram satisfeitas, como pode ser visto na FIGURA 8.

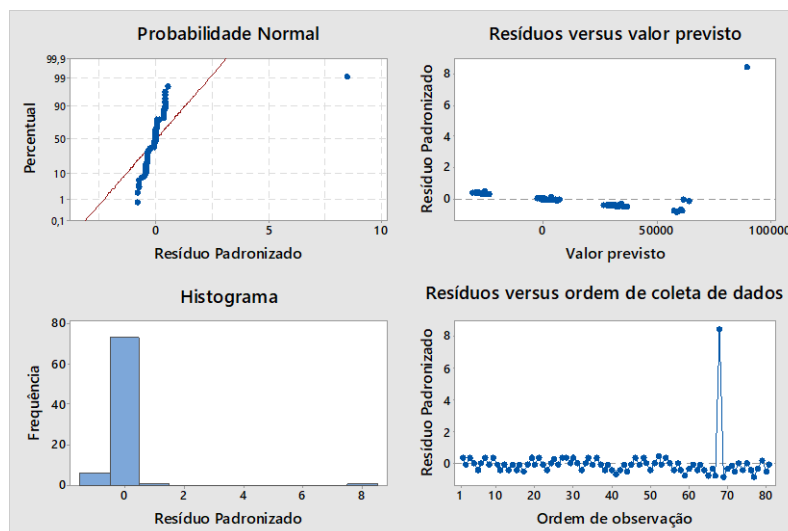


FIGURA 8: Análise de resíduos para a variável resposta $\beta_{Co/Ni}$ considerando os fatores principais.

Observa-se, pela FIGURA 8, que os resíduos não possuem distribuição normal (gráfico Probabilidade Normal), pois estes não se encontram ao longo da reta teórica. Além disso, o histograma apresentado na FIGURA 8 não retrata uma distribuição normal. Observa-se, ainda, no gráfico da FIGURA 8, "Resíduos *versus* valor previsto", que os resíduos não se encontram distribuídos de forma aleatória em torno de zero, ou seja, a suposição de variância constante não é satisfeita. Já o gráfico "Resíduos *versus* a ordem de coleta dos dados" apresenta um comportamento sistemático, não corroborando com a suposição de independência dos resíduos.

Visando atender às suposições de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos fez-se uma transformação na variável resposta, avaliando o modelo do logaritmo da seletividade do extratante pelo cobalto em relação ao níquel ($\log\beta_{Co/Ni}$) em função dos fatores principais (T, C, P e R). Os gráficos confeccionados para verificar a adequação do modelo encontram-se na FIGURA 9.

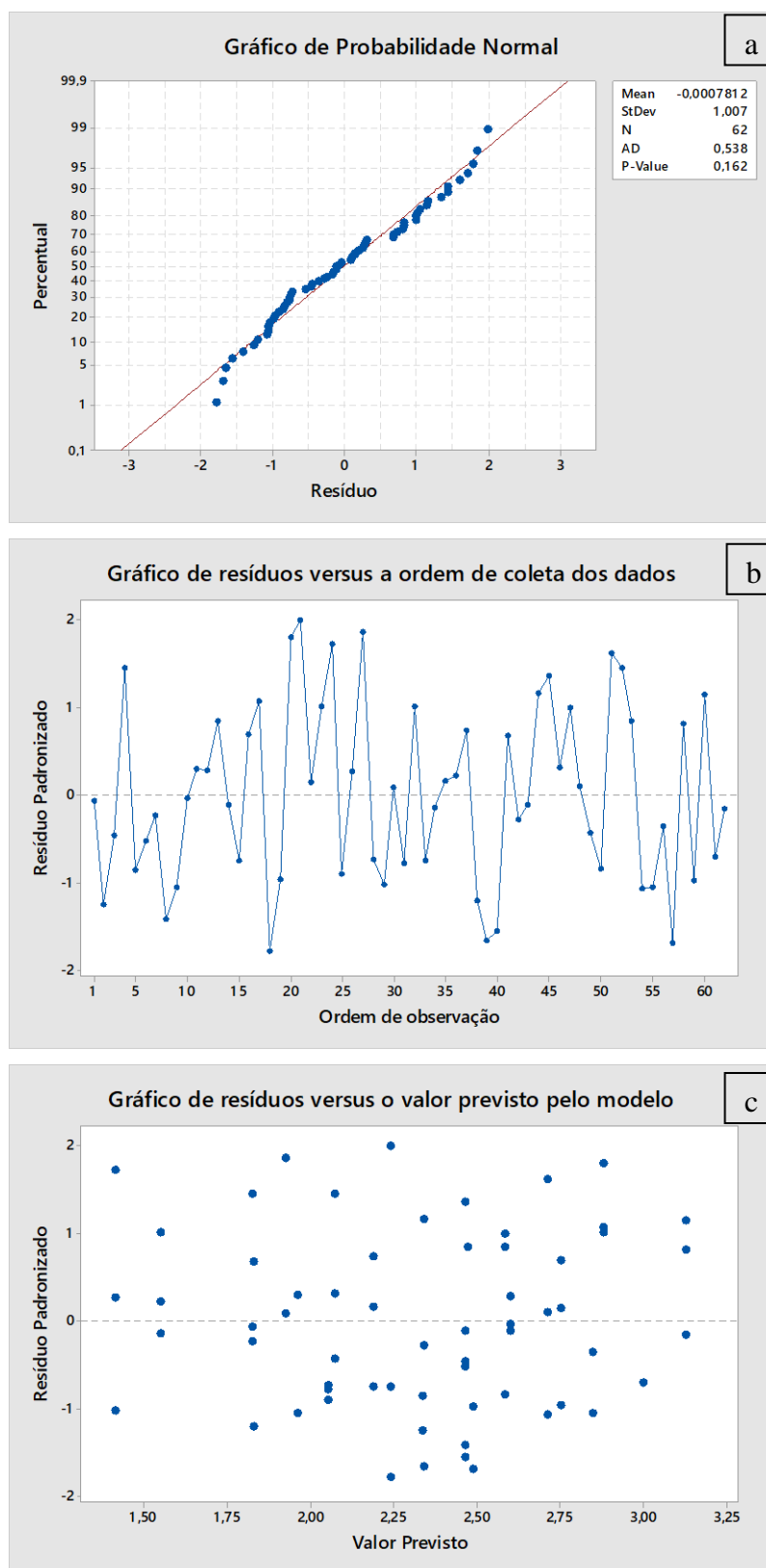


FIGURA 9: Análise de resíduos para a variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$ considerando os fatores principais

No gráfico de probabilidade normal (FIGURA 9 a), verifica-se que os resíduos possuem distribuição normal, pois os resíduos encontram-se sob a reta teórica e o p-valor é superior ao nível de significância adotado (5%). O gráfico de resíduos *versus* a ordem de coleta dos dados (FIGURA 9 b) não apresenta nenhum padrão, corroborando com a suposição de independência dos resíduos. No gráfico de resíduos *versus* o valor previsto pelo modelo (FIGURA 9 c), observa-se que os resíduos se encontram distribuídos de forma aleatória em torno de zero, ou seja, a suposição de variância constante é satisfeita. Como as suposições de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos foram satisfeitas, avaliou-se quais termos do modelo eram significantes para explicar a variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$, com 95% de confiança, por meio da análise de variância apresentada na TABELA 7.

TABELA 7: Tabela de análise de variância para variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$ considerando os fatores principais

Fatores	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P-valor
T	2	2,1221	1,06106	10,72	0
C	2	0,1704	0,0852	0,86	0,429
P	2	4,7113	2,35567	23,79	0
R	2	4,2525	2,12627	21,48	0
Erro	53	5,2472	0,099		
Total	61	17,4864			

S = 0,314648 R-Sq = 69,99% R-Sq(adj) = 65,46%

Considerando nível de significância de 5%, verifica-se que a variável em vermelho na TABELA 7 não exerce influência sobre $\log\beta_{Co/Ni}$, pois possui p-valor maior que o nível de significância adotado. Assim, para o fator principal concentração de extrante (C) não é observado nenhum efeito principal causado pelos níveis deste fator, ou seja, não se rejeita a hipótese nula com 95% de confiança. Isso quer dizer que não se observaram alterações na seletividade, para a faixa de concentrações estudada, com 95% de confiança. Eliminando o fator concentração de extratante, realizou-se o procedimento de análise de variância (ANOVA), obtendo-se os dados da TABELA 8.

TABELA 8: Tabela de análise de variância para variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$ considerando os fatores principais, exceto concentração de extratante

Fatores	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P-valor
T	2	2,08	1,04014	10,56	0
P	2	4,978	2,48882	25,27	0
R	2	4,284	2,14184	21,74	0
Erro	55	5,418	0,0985		
Total	61	17,486			

S = 0,313850 R-Sq = 69,02% R-Sq(adj) = 65,64%

Observou-se que, após retirar o fator referente a concentração de extratante, a análise de variância gerou um modelo com R ajustado (65,64%) maior que o R ajustado do modelo que considerava este fator principal (65,46%). Dessa forma, com a exclusão de C obteve-se um modelo melhor. Este modelo é capaz de explicar 69,02% da variabilidade da variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$.

Em questão dos dados, é importante ressaltar que os valores utilizados de E_{Co} e $\beta_{Co/Ni}$ foram calculados a partir das concentrações das fases orgânica e aquosa, sendo que a fase aquosa foi determinada por análise em espectrofotômetro de absorção atômica e a concentração da fase orgânica foi calculada por balanço de massa. A análise por espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica rápida e bastante confiável, e, além disso, necessita de pequenas amostras para sua realização. No entanto, a faixa de concentração de operação dos equipamentos é baixa, muito menor do que as concentrações utilizadas neste trabalho. Assim, é necessário diluir as amostras para que a análise seja feita, e o erro da análise deve ser, no final, multiplicado pelo fator de diluição (cerca de 1.000 vezes para o cobalto e 10.000 vezes para o níquel). Como a extração de níquel foi muito pequena, o efeito de diluição pode provocar erros percentuais muito grandes.

Utilizando *variáveis dummy*, pode-se apresentar o modelo de acordo com a EQUAÇÃO 11. Na TABELA 5, são apresentados os fatores e suas respectivas variáveis dummy.

$$\log\beta_{Co/Ni} = 2,3393 - 0,1837D_1 - 0,0473D_2 - 0,3835D_5 + 0,1291D_6 + 0,0546D_7 - 0,3569D_8 \quad (11)$$

Os valores preditos de $\log\beta_{Co/Ni}$ para todos tratamentos utilizados no desenvolvimento do modelo podem ser obtidos substituindo-se os valores das *variáveis dummy* (TABELA 6) na EQUAÇÃO 11.

O efeito principal dos fatores temperatura (T), pH (P), concentração do extratante CYANEX[®] 272 (C) e relação de fases (R) sobre o $\log\beta_{Co/Ni}$ pode ser observado na FIGURA 10.

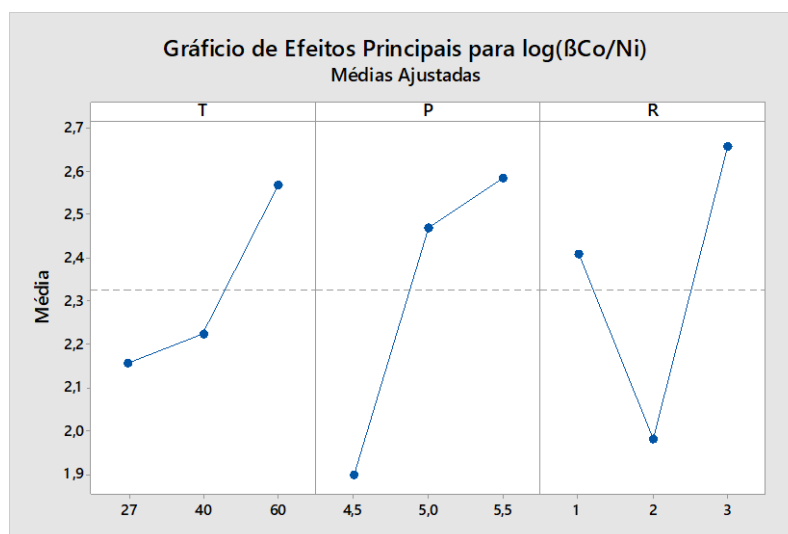


FIGURA 10: Gráfico de efeitos principais para a variável resposta $\log\beta_{Co/Ni}$

Pela análise da FIGURA 10, constata-se que o aumento de T e P provoca um aumento na seletividade do solvente para o cobalto em relação ao níquel, embora o aumento não seja uniforme. No caso da temperatura, provavelmente o cobalto ocupou os sítios das moléculas de extratante antes que o níquel pudesse ser extraído e, assim, houve um aumento na seletividade. No caso do pH, observa-se um comportamento semelhante do que o observado para E_{Co} , ou seja, a extração de níquel deve ter sido, em média, constante, e o aumento observado é devido ao aumento na extração de cobalto. No caso da relação de fases, observou-se uma redução na seletividade quando a razão A/O aumentou de 1/1 para 2/1, e um aumento na seletividade quando essa razão mudou para 3/1.

A FIGURA 10 corresponde a uma representação gráfica da EQUAÇÃO 11. Assim, o efeito médio global dos fatores (2,3393) é mostrado como uma linha tracejada na FIGURA 10. Os pontos correspondentes às temperaturas de 27 e 40 °C, respectivamente, estão a -0,1837 e -0,0473 da linha tracejada. Para a temperatura de 60 °C, deve-se fazer uma combinação das temperaturas 27 e 40 °C, como apresentado na TABELA 6, somando-se o negativo das contribuições dessas duas temperaturas, o que equivale a 0,2310. Dessa mesma forma, pode-se fazer a análise dos outros termos da equação, sendo o resultado, o que está apresentado na FIGURA 10, como já dito.

5 CONCLUSÕES

A partir deste trabalho, pôde-se avaliar como os parâmetros de processo (fatores) investigados por Araújo (2012), temperatura (T), pH da fase alimentação (P), relação de fases (R) e concentração de extratante (C), na faixa investigada, interferiram no processo de extração seletiva do cobalto em relação ao níquel pela técnica de extração líquido-líquido.

Para a primeira variável resposta estudada, percentual de extração de cobalto (E_{Co}), verificou-se que os fatores principais (P, R, T e C) foram capazes de explicar 95,68% da variabilidade dos dados coletados para E_{Co} no experimento fatorial 3^4 . Além disso, constatam-se que o aumento de T, C e P provocaram um aumento no percentual de extração de cobalto, enquanto o aumento em R promoveu uma diminuição. Dentre as variáveis estudadas, nas condições avaliadas por ARAÚJO 2012, R é a que exerceu maior efeito sobre E_{Co} .

Já para a segunda variável resposta estudada, $\beta_{Co/Ni}$, não foi possível obter um modelo e foi necessário fazer uma transformação. Dessa forma, foi estudado o comportamento de $\log\beta_{Co/Ni}$. O modelo de $\log\beta_{Co/Ni}$, que contém somente os fatores principais, exceto concentração de extratante, explica 69,02% da variabilidade dos dados. Observou-se que o aumento de C não promoveu ganho na seletividade nas condições estudadas. Já os aumentos de T e P provocaram um aumento na seletividade. No caso da relação de fases, foi observada uma redução da seletividade quando se aumentou a relação de 1 para 2, e um aumento da seletividade quando se aumentou de 2 para 3.

É importante ressaltar que houve a necessidade de se remover *outliers*, principalmente no estudo de $\log\beta_{Co/Ni}$, visto os resultados para o Ni apresentam mais erros do que para o Co.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, Estêvão Magno Rodrigues. **Tratamento de licor sulfúrico rico em níquel visando à remoção de cobalto**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, julho de 2012. 123p.

BORGES, Aline Ramos. **Modelagem em Experimentos Fatoriais Replicados para Melhoria de Processos Industriais Têxteis**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, junho de 2014. 85p.

CYTEC INDUSTRIES INC. **CYANEX® 272**. Disponível em: < <https://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/CYANEX%20272%20Brochure.pdf>>. Acessado em: 24 de janeiro de 2016.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Economia Mineral do Brasil - 2009**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984> Acesso em: 21 mar. 2015

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 2009

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

SALUM, Adriane; KONZEN, Cibele. **Extração líquido-líquido**. Apostila. Belo Horizonte, 2009. Curso ministrado para a Vale.

ANEXO A – DADOS OBTIDOS POR ARAÚJO (2012)

Os resultados obtidos por ARAÚJO (2012), através do experimento fatorial 3⁴ sem réplicas, utilizando a técnica ELL estão apresentados na TABELA A1. O licor composto por níquel-cobalto estudado continha aproximadamente 50g/L de Ni, 5,0g/L de Co e 11,3g/L de Na.

TABELA A1: Valores do E, D, $\beta_{Co/Ni}$, obtidos por ARAÚJO (2012)

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

ANEXO B – DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E DO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO

O CYANEX[®] 272 é extratante derivado do ácido fosfínico. Os extratantes ácidos monopróticos são comumente representados como HA para facilitar a escrita. Assim, na perda do próton (H⁺) obtém-se o ânion A⁻. As moléculas do CYANEX[®] 272 são capazes de formação de ligação de hidrogênio entre si, o que faz com que sejam encontradas na forma de dímeros, representados como (HA)₂ (FIGURA B1).

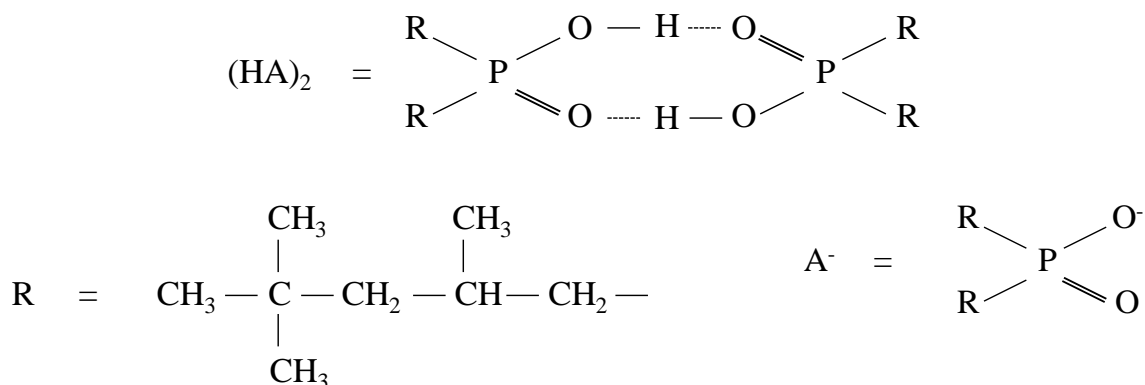


FIGURA B1: Representações do CYANEX[®] 272.

A reação de extração do cobalto (Co²⁺) com o dímero do CYANEX[®] 272 é representada pela Equação (B1), considerando a liberação de 2 prótons. O complexo pode ser visualizado na FIGURA B2.

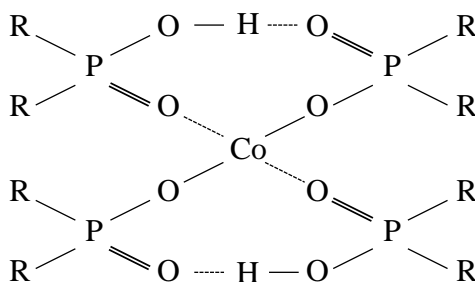
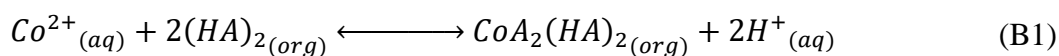


FIGURA B2: Complexo formado entre o cobalto e o CYANEX[®] 272.

A constante de equilíbrio, K, para esta reação pode ser representada pela Equação (B2), em que os termos entre colchetes representam as concentrações da substância indicada.

$$K = \frac{[CoA_2(HA)_2][H^+]^2}{[Co^{2+}][(HA)_2]^2} \quad (B2)$$

O coeficiente de distribuição (D), para o cobalto, é a razão entre as concentrações desse metal na fase orgânica ($CoA_2(HA)_2$) e na fase aquosa (Co^{2+}). Pode-se, então, representar a Equação (B2) na forma da Equação (B3).

$$K = \frac{D[H^+]^2}{[(HA)_2]^2} \quad D = \frac{[CoA_2(HA)_2]}{[Co^{2+}]} \quad (B3)$$

O pH de uma solução é igual ao negativo do logaritmo da concentração de H^+ . Retirando-se o logaritmo da Equação (B3), tem-se a Equação (B4).

$$\begin{aligned} \log K &= \log \left(\frac{D[H^+]^2}{[(HA)_2]^2} \right) \\ \log K &= \log D + 2\log[H^+] - 2\log[(HA)_2] & pH &= -\log([H^+]) \\ \log K &= \log D - 2pH - 2\log[(HA)_2] \end{aligned} \quad (B4)$$

Isolando o coeficiente de distribuição (D) na Equação (B4), tem-se a Equação (B5).

$$\log D = \log K + 2pH + 2\log[(HA)_2] \quad (B5)$$

Enquanto o coeficiente de distribuição é a razão das concentrações nas duas fases no equilíbrio, o percentual de extração (E) é a razão entre as massas extraída e inicial, alimentada na fase aquosa. (Equação (B6)).

$$E = \frac{m_{Co \text{ extraída}}}{m_{Co \text{ inicial}}} \cdot 100\% \quad (B6)$$

A massa extraída é igual à massa que foi para a fase orgânica e, por balanço de massa, a massa inicial é igual às massas finais do refinado e do extrato (Equação (B7)).

$$E = \frac{m_{\text{Co extrato}}}{m_{\text{Co refinado}} + m_{\text{Co extrato}}} \cdot 100\% = \frac{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{extrato}}}{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{extrato}} + [\text{Co}^{2+}] \cdot V_{\text{refinado}}} \cdot 100\% \quad (\text{B7})$$

Considerando que não se tem variação de volume no sistema, ou seja, os volumes do refinado e do extrato são iguais aos volumes das fases alimentação e solvente e, fazendo-se o inverso do percentual de extração, tem-se a Equação (B8), a relação entre o percentual de extração (E), o coeficiente de distribuição (D) e a relação de fases (R).

$$\begin{aligned} \frac{100\%}{E} &= \frac{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{orgânico}} + [\text{Co}^{2+}] \cdot V_{\text{aquoso}}}{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{orgânico}}} \\ \frac{100\%}{E} &= \frac{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{orgânico}}}{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{orgânico}}} + \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot V_{\text{aquoso}}}{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{orgânico}}} \\ \frac{100\%}{E} &= 1 + \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot V_{\text{aquoso}}}{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2] \cdot V_{\text{orgânico}}} \\ \frac{100\%}{E} &= 1 + \frac{R}{D} \\ \frac{100\%}{E} &= \frac{D + R}{D} \\ E &= \frac{D}{D + R} \cdot 100\% \end{aligned} \quad \begin{aligned} V_{\text{extrato}} &= V_{\text{orgânico}} \\ V_{\text{refinado}} &= V_{\text{aquoso}} \\ D &= \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{CoA}_2(\text{HA})_2]} \\ R &= \frac{V_{\text{aquoso}}}{V_{\text{orgânico}}} \\ R &= \text{relação de fases} \end{aligned} \quad (\text{B8})$$

Isolando o valor de D na Equação (B8), obtém-se a Equação (B9).

$$\begin{aligned} \frac{E}{100\%} &= \frac{D}{D + R} \\ \frac{E}{100\%} (D + R) &= D \\ \frac{E}{100\%} R &= D - D \frac{E}{100\%} \\ \frac{E}{100\%} R &= D \left(1 - \frac{E}{100\%} \right) \\ D &= \frac{\frac{E}{100\%} R}{1 - \frac{E}{100\%}} \end{aligned} \quad (\text{B9})$$

Substituindo a Equação (B9) na Equação (B5), obtém e substituindo obtém-se a Equação (B10).

$$\log\left(\frac{\frac{E}{100\%}R}{1 - \frac{E}{100\%}}\right) = \log K + 2pH + 2\log[(HA)_2] \quad (B10)$$
$$\log\left(\frac{\frac{E}{100\%}}{1 - \frac{E}{100\%}}\right) = \log K + 2pH + 2\log[(HA)_2] - \log R$$

A Equação (B10) representa a relação entre o percentual de extração (E), a constante de equilíbrio (K), o pH, a relação de fases (R) e a concentração de extratante não complexada com o soluto ($[(HA)_2]$), considerando que não haja variação de volume das fases orgânica e aquosa durante o ensaio (R é constante durante o ensaio, mas pode ser variado em ensaios diferentes) e que a extração segue a reação representada na Equação (B1).