ADRIANA JOHANNY MURCIA SANTANILLA

ESTUDO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS FORMADOS NA ETAPA
DE EXTRAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO, ATRAVÉS DO USO DE
EXTRATANTES ÁCIDOS.

São Paulo
2017

ADRIANA JOHANNY MURCIA SANTANILLA

ESTUDO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS FORMADOS NA ETAPA
DE EXTRAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO, ATRAVÉS DO USO DE
EXTRATANTES ÁCIDOS.

Tese apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr.
Denise Crocce Romano Espinosa

Coorientador: Prof. Dr.
Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2017

ADRIANA JOHANNY MURCIA SANTANILLA

ESTUDO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS FORMADOS NA ETAPA
DE EXTRAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO, ATRAVÉS DO USO DE
EXTRATANTES ÁCIDOS.

Tese apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr.
Denise Crocce Romano Espinosa

Coorientador: Prof. Dr.
Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, ____ de ____ de ____

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catlogação-na-publicação

Santanilla, Adriana Johanny Murcia

ESTUDO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS FORMADOS NA ETAPA DE EXTRAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO, ATRAVÉS DO USO DE EXTRATANTES ÁCIDOS. / A. J. M. Santanilla – versão corr. – São Paulo, 2016.

152 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Extração por solventes 2.Complexos Organometálicos 3.Extratantes ácidos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho a minha família
Pelo apoio, amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois, sem Ele na minha vida jamais teria conseguido chegar até aqui, te agradeço por tantas vitórias na minha vida, porque sem a sua misericórdia nada disso seria possível, pela fortaleza e força para enfrentar os obstáculos que encaramos dia após dia, e por me dar a família maravilhosa que tenho. Muito obrigada meu Deus!

Aos meus orientadores, prof. Denise Espinosa e prof. Jorge Tenório, pela oportunidade, confiança e ajuda durante este processo.

Agradeço também a minha família, meu esposo Alexander pelo apoio, força e ajuda incondicional durante todos estes anos, aos meus filhos Byron Andres e Daniel Santiago pelo amor, porque eles são o meu motor.

À minha mãe Carmen e meus irmão Luis, Heidi e Gustavo, pela força e o carinho que mesmo desde a distância torcem por meu sucesso.

Aos meus sogros Marina e Jorge pelo carinho e pela torcida.

Agradeço também aos meus colegas do LAREX Juliana, Paula, Mônica, Victor, Carlos, Solange, Tatiana, Viviane, Marcos e a Aninha muito obrigada, aos que já não estão Kellie, Eduardo, Denis, Dani, Flávia, Viviane.

Ao professor Marcelo Mansur pela ajuda e contribuição com este trabalho sempre muito bem recebidos.

Ao CNPq pela bolsa concedida: processo 167771/2014-0.

Enfim, a todos aqueles que fizeram parte deste processo de maneira direta ou indireta muito obrigada e que comemoram comigo a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O níquel e o cobalto são dois metais de ampla utilização na indústria mundial, principalmente na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas no caso do níquel, e baterias e superligas no caso do cobalto; estes dois metais são encontrados associados na natureza, cerca de 55% da produção mundial de cobalto é derivada da mineração de níquel. Porém, devido a estes elementos apresentarem comportamento químico similar em soluções aquosas, a sua purificação se torna difícil, impulsionando pesquisas voltadas para o melhoramento dos processos existentes para este fim. Dentre estes processos podemos citar a extração por solventes, e para um melhor entendimento da purificação de níquel e cobalto a partir dessa técnica, foi realizado esse estudo, o qual tem como objetivo estudar os complexos organometálicos formados na etapa de extração. A fase aquosa utilizada para a realização deste estudo é um licor sintético de lixiviação que contém níquel, cobalto, manganês, cobre, magnésio e cálcio na sua composição química. Por outro lado, a fase orgânica foi preparada com os extratantes ácidos Cyanex 272, Versatic 10 e D2EHPA de forma individual, assim como as suas misturas, como são: [Cy15-Ve5], [Cy10-Ve10], [Cy5-Ve15], [Cy15-DH5], [Cy10-DH10], [Cy5-DH15], [Ve15-DH5], [Ve10-DH10] e [Ve5-DH15]. Com o intuito de compreender a interação entre o extratante e o íon metálico (complexo organometálico), foi determinada a estequiometria dos complexos através dos métodos de análises da inclinação e o método da variação contínua (método de Job) e a caracterização foi feita utilizando as técnicas de espectrofotometria UV-Vis, espectroscopia FT-IR e termogravimetria (TG/DTG/DSC). Através dos resultados obtidos nos ensaios de extração, foram escolhidos os sistemas, [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10] para realizar o estudo dos complexos organometálicos. O método da variação contínua mostrou a participação de duas moléculas de extratante na complexação de cobalto em todas as fases orgânicas estudadas, com exceção do Versatic 10, a qual apresentou o envolvimento de 5 moléculas. Na complexação de níquel, foram encontradas uma molécula com D2EHPA e [Cy10-DH10], duas moléculas com Cyanex 272 e [Cy15-Ve5] e três moléculas com Versatic 10. As análises por UV-Vis forneceram o número de coordenação dos complexos organometálicos de níquel e cobalto formados tanto na solução aquosa como nas diferentes fases orgânicas estudadas. Através destes resultados determinou-se que o níquel apresentou uma simetria octaédrica nas condições testadas (fase aquosa e fases orgânicas), já o cobalto apresentou uma simetria octaédrica na solução aquosa e no Versatic 10, e simetria tetraédrica nas outras condições (Cyanex 272, D2EHPA e mistura dos extratantes). Por outro lado, as análises de infravermelho (FT-IR) mostraram que a extração do íon metálico é realizada através do mecanismo de

troca catiônica (substituição do hidrogênio da ligação P-O-H). As análises termogravimétricas forneceram as temperaturas de decomposição dos complexos e, a presença ou não de moléculas de água no mesmo. Através destes resultados foi confirmado que os complexos de níquel se tratam de complexos hidratados, com exceção do complexo [Ni-Versatic 10], o qual corresponde a um complexo desidratado. Entretanto, os complexos organometálicos formados com o cobalto, são complexos desidratados, ou seja, que os sítios de coordenação estão completamente preenchidos por moléculas de extratante.

Palavras chaves: Complexos organometálicos; Extração por solventes; extratantes ácidos; níquel; cobalto.

ABSTRACT

Nickel and cobalt are two metals widely used in the world industry, mainly in the production of stainless steel like an alloy element in the case of nickel, and both batteries and super alloys in the case of cobalt. These metals are found associated in nature and about 55% world production of cobalt is derived from the nickel mining. Due their similar chemical behavior in aqueous solution, its purification becomes difficult, encouraging research to improve the current processes, such as, the solvent extraction. In order to have a better understanding about both nickel and cobalt purification through this technique, this study has been carried out to evaluate the organometallic complexes formed during the extraction stage. The aqueous phase used in this study is a synthetic leach liquor containing in its chemical composition nickel, cobalt, manganese, copper, magnesium and calcium. On the other hand, the organic phase was prepared using the acidic extractants, as such: Cyanex 272, Versatic 10 and D2EHPA, as well as their mixtures [Cy15 Ve5], [Cy10-Ve10], [Cy5 Ve15], [Cy15-DH5], [Cy10-DH10], [Cy5 DH15], [Ve15-DH5], [Ve10-DH10] and [Ve5-DH15]. In order to understand the interaction between extractant molecule and metal ion (organometallic complex), the complex stoichiometry was determinate through two methods, such as: slope analysis and the continuous variation (Job's method). Furthermore, the complex characterization was carried out using some techniques, spectrophotometry UV Vis, spectroscopy FT-IR and thermogravimetry (TG/DTG/DSC). The systems [Cy15-Ve5] and [Cy10-DH10] have been chosen in order to study the organometallic complexes formed. The continuous variation method has shown the participation of two extractant molecules in the complexation of cobalt in all organic phases studied in this work, except for the Versatic 10, where was observed the involvement of 5 molecules to form the complex. On the other hand, to form the nickel complex, when the D2EHPA and [Cy10-DH10] were used, five molecules were involved in the complex formation process. Furthermore, two molecules are present in the complex if Cyanex 272 or [Cy15-Ve5] are used like extractant and, when the Versatic 10 is used, three molecules are necessary to form the organometallic complex. The UV-Vis analysis provided the coordination number of the organometallic complexes of nickel and cobalt formed in both the aqueous and all organic phases chosen. It was determined that nickel showed an octahedral symmetry in both aqueous phase and organic phases, whereas the cobalt exhibited an octahedral symmetry both the aqueous solution and Versatic 10, and a tetrahedral symmetry in the other conditions (Cyanex 272, D2EHPA and extractants mixtures). Moreover, the infrared (FT-IR) analysis showed that the metal ion extraction is performed through the cation exchange mechanism (hydrogen substitution of P-O-H bond). Lastly, the

thermogravimetric analysis provided the complexes decomposition temperatures and the presence or absence of water molecules. It was confirmed that nickel complexes are hydrated, except for the [Ni-Versatic 10] complex, which corresponds to a dehydrated complex. However, all organometallic complexes with cobalt are dehydrated complexes, that is, coordination sites are completely filled with extractant molecules.

Keywords: Organometallic complexes; solvent extraction; acid extractants; nickel; cobalt.

Lista de Figuras

Figura 1 - Perfil de um minério laterítico de níquel	7
Figura 2 - Diferentes fontes de cobalto.....	10
Figura 3 - Fluxograma de extração por solventes	14
Figura 4 - Estrutura química do ácido fosfórico D2EHPA.....	20
Figura 5 - Porcentagem de extração em função do pH de diversos cátions metálicos utilizando D2EHPA como extratante, a partir de uma solução de sulfato (a) ^[58] (b) ^[59]	20
Figura 6 - Estrutura química do ácido fosfínico Cyanex 272	21
Figura 7 - Porcentagem de extração em função do pH de diversos cátions metálicos utilizando Cyanex 272 como extratante	22
Figura 8 - Estrutura química do ácido carboxílico Versatic 10.....	22
Figura 9 - Extração de metais usando (a) Versatic 10 com uma relação O/A de 1:1,5 (b) Sistema Versatic 10/LIX63/TBP com uma relação O/A de 2 e (c) Versatic 10/4PC com uma relação O/A de 1:1,5, todos os testes foram feitos a 40°C.....	27
Figura 10 - (a) Espectro de absorção do níquel na fase aquosa (A), comparada com complexo Ni-D2EHPA em hexano (B) e 1-decanol (C); (b e c) espectros comparativos do níquel na fase aquosa (A), com os complexos de LIX 60-I (B), D2EHPA (C) e mistura de D2EHPA/LIX 860-I (D) em hexano e 1-decanol respectivamente.....	30
Figura 11 - Diferentes níveis de energia em uma simetria octaédrica.....	31
Figura 12 - Espectro de UV-Vis do complexo de Cobalto, comparando a fase aquosa contendo cobalto (A), com o complexo formado Co-D2EHPA em hexano (B) e 1-Isodecanol (C)	32
Figura 13 - Espectro de UV-Vis do cobalto-Versatic 10 em diferentes valores de pH.....	34
Figura 14 - Espectro FT-IR do D2EHPA e dos complexos dos metais divalentes (A) Co-D2EHPA, (B) Ni-D2EHPA e (C) Cu-D2EHPA.....	36
Figura 15 - Espectro FT-IR (a) D2EHPA puro e D2EHPA-Ni em pH 4,0, (b) Cyanex 272 puro e Cyanex 272-Ni em pH 7,0.....	37
Figura 16 - Espectro FT-IR de Versatic 10 33% (v/v) diluído em querosene (a) e do complexo Ni-Versatic 10 (b)	38
Figura 17 - Formas de ligação de extratante e o íon metálico.....	39
Figura 18 - Espectro infravermelho de uma solução Ni-Versatic em diferentes concentrações. Versatic: 0,1732 mol e níquel: (1) 0,002 mol, (2) 0,004 mol, (3) 0,008 mol, (4) 0,0325 mol	40
Figura 19 - Complexo de níquel (a) e cobalto (b) com um ácido organofosforado e possíveis interações.....	42
Figura 20 - Complexos formados por cobalto, níquel e cobre com D2EHPA	43
Figura 21 - Complexo de um carboxilato de cobalto (a) dimérico e (b) monomérico	45

Figura 22 - Representação gráfica do método de Job para um complexo com estequiometria 1:1 na fração de A (X_a) de 0,5 (a), e estequiometria 2:1 na fração de A (X_a) de 0,33 (b).....	46
Figura 23 - Aplicação do método da variação contínua para os complexos de níquel (II) [$\lambda=401$ nm], cobalto (II) [$\lambda=626$ nm], cobre (II) [$\lambda=866$ nm] e para o ferro (III) [$\lambda=544$ nm] (a) com D2EHPA e (b) com Cyanex 272.	47
Figura 24 - Metodologia adotada para o estudo dos complexos de coordenação formados durante a etapa de extração na separação de níquel e cobalto.....	49
Figura 25 - Montagem da aparelhagem utilizada nos ensaios de extração em escala laboratorial.	57
Figura 26 - Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) localizado no Departamento de Engenharia Química da EPUSP.	61
Figura 27 - Espectroscópio de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) localizado no Departamento de Engenharia Química da EPUSP.	62
Figura 28 - Curvas de extração do Cyanex 272 (20% v/v) diluído em querosene em diferentes valores de pH. Temperatura do ensaio 50°C, relação A/O unitária.	64
Figura 29 - Curvas de extração do D2EHPA (20% v/v) diluído em querosene, em diferentes valores de pH. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.	65
Figura 30 - Curvas de extração do Versatic 10 (20% v/v) diluído em querosene, em diferentes valores de pH. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.	66
Figura 31 - Curvas de extração do sistema Cyanex 272-Versatic 10 (a) [Cy5-Ve15] (b) [Cy10-Ve10] (c) [Cy15-Ve5], Temperatura 50°C. Relação A/O unitária.	69
Figura 32 - Curvas de extração do sistema Cyanex 272-D2EHPA (a) [Cy15-DH5] (b) [Cy10-DH10] e (c) [Cy5-DH15]. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.	72
Figura 33 - Curvas de extração do sistema D2EHPA-Versatic 10 (a) [DH15-Ve5] (b) [DH10-Ve10] e (c) [DH5-Ve15]. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.	75
Figura 34 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando Cyanex 272 (20% v/v) como extratante, (50°C—), (25°C---).77	
Figura 35 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando Versatic 10 (20% v/v) como extratante, (50°C—), (25°C---). 78	
Figura 36 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando D2EHPA (20% v/v) como extratante, (50°C—), (25°C---) ... 79	
Figura 37 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando a mistura [Cy15-Ve5] como extratante (50°C—), (25°C---) 80	
Figura 38 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando a mistura Cy10-DH10 como extratantes (50°C—), (25°C---).81	

Figura 39 - Extração de (a) cobalto e (b) níquel, a partir das fases aquosas monoelementares e multielementares utilizando-se fase orgânica Cyanex 272, Versatic 10 e Cy15-Ve5 (relação A/O = 1; T = 50°C)....	83
Figura 40 - Extração de (a) cobalto e (b) níquel, a partir das fases aquosas monoelementares e multielementares utilizando-se fase orgânica Cyanex 272, D2EHPA e Cy10-DH10 (relação A/O = 1; T = 50°C).....	85
Figura 41 - Log D em função do Log da concentração de Cyanex 272 Para o níquel e cobalto.	86
Figura 42 - Log D em função do Log da concentração de Versatic 10 para o níquel e cobalto.	87
Figura 43 - Log D em função do Log da concentração de D2EHPA Para o níquel e cobalto.....	88
Figura 44 - Log D em função da concentração da mistura de [Cy15-Ve5] Para o níquel e cobalto.	88
Figura 45 - Log D em função da concentração da mistura de [Cy10-Dh10] Para o níquel e cobalto.	89
Figura 46 - Método da variação continua para os complexos de níquel ($\lambda=400\text{nm}$) e cobalto ($\lambda=625\text{nm}$) (a) Cyanex 272, (b) Versatic 10, (c) D2EHPA, (d) Cy15-Ve5 e (e) Cy10-Dh10.....	91
Figura 47 - Espectro de absorbância da solução aquosa de cobalto e da fase orgânica após a extração com Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10, e com as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10].....	95
Figura 48 - Curvas de absorbância da solução aquosa de níquel, e após a extração com Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10, e as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10].	97
Figura 49 - Espectro infravermelho do Cyanex 272 puro.	99
Figura 50 - Espectro ATR-IR do Cyanex 272 puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.....	100
Figura 51 - Espectro infravermelho do D2EHPA puro.	102
Figura 52 - Espectro ATR-IR do D2EHPA puro e dos complexos formados com (a) níquel e (b) cobalto.....	103
Figura 53 - Espectro FT-IR da fase orgânica composta pelo extratante Versatic 10 puro.	104
Figura 54 - Espectro FT-IR do Versatic 10 puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.....	106
Figura 55 - Espectro FT-IR da fase orgânica composta pela mistura de extratantes [Cy15-Ve5].....	107
Figura 56 - Espectro FT-IR do [Cy15-Ve5] puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.....	108
Figura 57 - Porcentagem de extração de cobalto em função da concentração do extratante, do sistema [Cy15-Ve5]	110
Figura 58 - Espectro FT-IR da fase orgânica composta pela mistura de extratantes [Cy15-Ve5].	110
Figura 59 - Espectro FT-IR do [Cy10-DH10] puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.....	111
Figura 60 - Curva TG/DTG/DSC (a) sulfato $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e (b) sulfato $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	113

Figura 61 - Curva TG/DTG/DSC do Cyanex 272 puro.	115
Figura 62 - Curva TG/DTG/DSC do complexo Ni-Cyanex 272.	116
Figura 63 - Curva TG/DTG/DSC do complexo Co-Cyanex 272.	117
Figura 64 - Curva TG/DTG/DSC do D2EHPA puro.	118
Figura 65 - Curva TG/DTG/DSC do complexo Ni-D2EHPA.	119
Figura 66 - Curva TG/DTG/DSC do complexo Co-D2EHPA.	120
Figura 67 - Curva TG/DTG/DSC do Versatic 10 puro.	121
Figura 68 - Curva TG/DTG/DSC do complexo Ni-Versatic 10.	122
Figura 69 - Curva TG/DTG/DSC do complexo Co-Versatic 10.	123
Figura 70 - Curva TG/DTG/DSC (a) da mistura de extratantes Cyanex 272-D2EHPA puro e (b) comparação das curvas de decomposição do Cyanex 272, D2EHPA e Cy10-DH10.	124
Figura 71 - Curva TG/DTG/DSC do complexo [Ni-Cy10-DH10].	125
Figura 72 - Curva TG/DTG/DSC do complexo [Co-Cy10-DH10].	126
Figura 73 - Curva TG/DTG/DSC (a) da mistura de extratante [Cy15-Ve5] pura, e (b) comparação entre Cyanex 272, Versatic 10 e [Cy15-Ve5].	127
Figura 74 - Curva TG/DTG/DSC do complexo [Ni-Cy15-Ve5].	128
Figura 75 - Curva TG/DTG/DSC do complexo [Co-Cy5-Ve5].	129
Figura 76 - Molécula dimérica do extratante Cyanex 272.	131
Figura 77 - Molécula dimérica do extratante D2EHPA.	131
Figura 78 - Molécula do extratante Versatic 10 (a) monômero e (b) dímero.	132
Figura 79 - Estrutura do complexo [Ni-Cyanex 272].	133
Figura 80 - Estrutura do complexo [Ni-D2EHPA].	134
Figura 81 - Estrutura do complexo [Ni-Versatic 10].	135
Figura 82 - Estrutura dos complexos [Ni-Cy10-Dh10] hidratado (a) complexo [Ni-D2EHPA] e (b) complexo [Ni-Cyanex 272].	136
Figura 83 - Estrutura do complexo hidratado de níquel formado por uma molécula de Cyanex 272 e uma molécula de Versatic 10.	137
Figura 84 - Estrutura dos complexos de cobalto (a) Cyanex 272, (b) D2EHPA, e (c) Versatic 10.	139
Figura 85 - Estrutura do complexo [Co-Cy10-DH10], formado por uma molécula de Cyanex 272 e uma molécula de D2EHPA.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção e reservas mundiais de níquel	6
Tabela 2 - Classificação dos minérios lateríticos e processos de produção.....	8
Tabela 3 - Produção e reservas mundiais de Cobalto.....	11
Tabela 4 - Distribuição do mercado de cobalto	11
Tabela 5 - Número de coordenação mais comum e geometria dos complexos metálicos de níquel, cobre, cobalto, ferro, manganês e zinco.....	29
Tabela 6 - Composição química da fase aquosa analisada em Espectroscopia de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX).	51
Tabela 7 - Composição da fase orgânica.	52
Tabela 8 - Resumo dos ensaios de extração realizados com a solução multielementar com os extratantes individuais.	54
Tabela 9 - Resumo dos ensaios de extração realizados com a solução multielementar com as misturas de extratantes.	55
Tabela 10 - Resumo dos ensaios realizados no estudo de seletividade com as soluções monoelementares.....	58
Tabela 11 - Concentração das fases aquosa e orgânica utilizadas para determinação do coeficiente estequiométrico através do método da variação contínua.	60
Tabela 12 - Coeficiente de distribuição e fator de separação dos extratantes Cyanex 272, D2EHPA, e Versatic 10 puros.	66
Tabela 13 - Coeficiente de distribuição e fator de separação do sistema Cyanex 272/Versatic 10.	70
Tabela 14 - Coeficiente de distribuição e fator de separação do sistema Cyanex 272/D2EHPA.....	73
Tabela 15 - Coeficiente de distribuição e fator de separação do sistema D2EHPA/Versatic 10.....	75
Tabela 16 - Influência da temperatura nos fatores de separação do cobalto e níquel nas misturas [Cy10-DH10] e [Cy15-Ve5].....	82
Tabela 17 - Comparação do pH ₅₀ do Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 e das misturas Cy15-Ve5 e Cy10-DH10	93
Tabela 18 - Valores de frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O e P-O-H do Cyanex 272 e dos complexos [Me-Cyanex 272].	101
Tabela 19 - Valores de frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O e P-O-H do D2EHPA e dos complexos [Me-D2EHPA].....	104
Tabela 20 - Valores de frequência de vibração (FTIR) das bandas C=O e C-O-H do Versatic 10 e dos complexos [Me-Versatic 10].....	106
Tabela 21 - Valores da frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O, P-O-H, C=O e C-O-H do [Cy15-Ve5] e dos complexos [Me- Cy15-Ve5].....	109
Tabela 22 - Valores da frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O, P-O-H, da mistura [Cy10-Dh10] e dos complexos [Me-Cy10-Dh10].	112
Tabela 23 - Resultado das análises termogravimétricas das fases orgânicas puras e dos complexos organometálicos.	130

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
1.1 NÍQUEL	4
1.1.1 Reservas minerais	5
1.1.1.1 Reservas mundiais de níquel	5
1.1.1.2 Reservas no Brasil	6
1.2 COBALTO	9
1.3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	12
1.3.1. Mecanismos de extração	15
1.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES APLICADA À SEPARAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO	23
1.5 ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL-EXTRATANTE (COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS).	28
1.5.1 Análise dos complexos através de espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-Vis).	28
2. OBJETIVOS	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS E ORGÂNICAS	51
3.1.1 Fase aquosa	51
3.1.2 Fase orgânica	52
3.1.3 Análises químicas	52
3.2 ETAPA 1 – ESTUDO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	53
3.2.1 Ensaios de extração com a solução multielementar	53
3.2.2 Estudo de extração com as soluções monoelementares	57
3.3 ETAPA 2 - ESTUDO DOS COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO FORMADOS NA ETAPA DE EXTRAÇÃO (INTERAÇÃO METAL-EXTRATANTE)	58
3.3.1 Método da análise da inclinação	59
3.3.2 Método da variação contínua (Método de Job)	59

3.3.3	Caracterização dos complexos	60
3.3.3.1	Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	60
3.3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	61
3.3.3.3	Análises Termogravimétricas (TGA)	62
4.	RESULTADOS	63
4.1	ETAPA 1. ESTUDO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	63
4.1.1	Extração por solventes utilizando a fase aquosa multielementar	63
4.1.2	Estudo de extração das misturas de extratantes	67
4.2	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	76
4.3	ANÁLISES DA COMPETIÇÃO DOS METAIS NA FASE AQUOSA	82
4.4	ESTUDO DOS COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO FORMADOS NA ETAPA DE EXTRAÇÃO (INTERAÇÃO METAL-EXTRATANTE)	86
4.4.3	Espectroscopia ultravioleta-visível (uv-vis) dos complexos organometálicos	94
4.4.4	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	98
4.5	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)	112
4.5.1	Análises termogravimétricas dos sais de sulfato de níquel e cobalto hidratados	112
4.5.2	Análises termogravimétricas da interação do níquel e do cobalto com Cyanex 272	114
4.5.3	Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com D2EHPA	117
4.5.4	Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com Versatic 10	120
4.5.5	Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com a mistura [Cy10-DH10]	123
4.5.6	Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com a mistura [Cy15-Ve5]	126
4.6	NATUREZA DOS COMPLEXOS FORMADOS	131
4.6.1	Extratantes individuais (Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10)	131

4.6.1.1 Determinação da natureza do complexo de níquel com os extratantes individuais _____	132
4.6.1.2 Determinação da natureza do complexo de níquel com as misturas de extratantes [Ni-Cy10-Dh10] e [Ni-Cy15-Ve5] _____	135
4.6.1.3 Determinação da natureza do complexo de cobalto com os extratantes individuais _____	137
4.6.1.4 Determinação da natureza do complexo de cobalto com as misturas de extratantes [Co-Cy10-Dh10] e [Co-Cy15-Ve5] _____	140
CONCLUSÕES _____	141

INTRODUÇÃO

O níquel e o cobalto são metais não ferrosos, geralmente encontrados associados na natureza, sendo o cobalto um importante subproduto obtido na rota de produção primária do níquel. Como a vasta maioria de reservas de cobalto é encontrada em minérios lateríticos^[1], estes minérios se tornaram mais importantes para atender à crescente demanda de cobalto em todo o mundo^[2].

Levando em consideração o fato dos metais se encontrarem associados, a dificuldade que apresenta sua separação por exibirem comportamento químico similar quando se encontram em soluções aquosas^[3,4,5] e o intuito de produzir metais puros, a separação de níquel e cobalto por hidrometalurgia tem sido um desafio.

Devido à dificuldade de separação de níquel e cobalto através de processos tradicionais, nas últimas décadas, tem-se adotado a tecnologia de extração por solventes, tornando-se uma ferramenta importante na separação de elementos que apresentam difícil separação^[6].

Extração por solventes é uma técnica utilizada industrialmente na separação, purificação e concentração de espécies metálicas em meios aquosos oferecendo uma elevada seletividade na separação e purificação de metais^[6,7].

As primeiras pesquisas no tema de extração por solventes para separação de níquel e cobalto datam da década de 1970, estes estudos centraram sua atenção na aplicação do ácido fosfórico D2EHPA^[8,9]. Subsequentemente, pesquisas resultaram na comercialização de um reagente melhorado do tipo ácido fosfônico sob a designação PC88A^[10]. Pesquisas posteriores foram realizadas com o objetivo de potencializar ainda mais a separação de níquel e cobalto, resultando no desenvolvimento do ácido fosfínico Cyanex 272^[11].

Diversos trabalhos^[12,13,14] reportam o uso de extratantes organofosforados para separação de níquel e cobalto de soluções sulfúricas, misturas de extratantes também tem sido alvo de estudos com o intuito de potencializar o efeito extrativo a partir da interação dos extratantes.

Apesar do Cyanex 272 oferecer uma excelente separação para o níquel e cobalto^[15], a presença de impurezas no licor proveniente do minério laterítico de níquel diminui a eficiência na sua aplicação, uma vez que, embora este extratante seja seletivo para o cobalto na presença de níquel, impurezas como manganês, cobre e zinco são extraídas junto ao cobalto, e impurezas como magnésio e cálcio ficam associadas ao níquel^[6,16].

Na tentativa de melhorar a seletividade e a capacidade extrativa dos extratantes existentes na indústria, e sabendo-se que o desenvolvimento de novos extratantes tem um custo elevado, a mistura de reagentes está sendo amplamente estudada^[17].

No entanto, a interação entre os extratantes é pouco compreendida, sendo que este tópico tem despertado o interesse de pesquisadores ao redor do mundo, especialmente no que diz respeito a elementos considerados de difícil separação como é o caso de níquel e cobalto^[11,18,19], de zinco e chumbo, e das terras raras^[20,21].

Com o intuito de entender melhor os mecanismos de extração e a natureza dos complexos organometálicos que são formados durante a extração, algumas pesquisas envolvendo principalmente extratantes organofosforados foram realizadas ^[10, 11].

O estudo da natureza dos complexos de coordenação formados durante a etapa de extração indica o número de moléculas de extratante que participa na formação do complexo, e para melhor compreender tanto o mecanismo de extração quanto a natureza da espécie, as técnicas espectroscópicas são uma ferramenta bastante útil^[22].

Técnicas espectroscópicas como espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV- Vis) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR), são utilizadas como ferramentas no estudo da natureza dos complexos formados na interação extratante-metal^[23,24].

O objetivo do presente trabalho é estudar a natureza dos complexos formados na extração de cobalto e níquel a partir de uma solução sintética similar a um licor de lixiviação de um minério laterítico de níquel. Na realização deste

estudo, foram utilizados os extratantes ácidos D2EHPA, Cyanex 272 e Versatic 10 puros, bem como suas misturas em diferentes relações de volume. A técnica da análise da inclinação e o método da variação contínua (MVC), conhecido também como método de Job, foram utilizados para determinar a estequiometria da espécie extraída. De igual maneira, no estudo dos complexos formados pela interação metal-extratante durante a etapa de extração, técnicas como espectrofotometria Ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análises termogravimétricas (TGA) foram utilizadas, visando elucidar a natureza da espécie extraída.

1. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

1.1 NÍQUEL

A descoberta do níquel data do século XVIII, porém a sua exploração em escala industrial para produção de ferro-níquel e utilização na siderurgia ocorreu a finais do século XIX. No entanto, o seu uso era restrito somente para o campo militar e sob estrito controle do governo^[25].

O níquel forma compostos nos estados de oxidação +2 e +3, porém, o composto mais comum ocorre no estado de oxidação +2, a sua configuração eletrônica é d^8 . Por outro lado, o íon metálico Ni^{2+} pode formar diferentes simetrias de coordenação como são a octaédrica, bi-piramidal trigonal, tetraédrica e quadrado planar, no entanto, as estruturas predominantes encontradas nos compostos de Ni^{2+} são a octaédrica e quadrado planar^[26].

O níquel é um metal importante na indústria mundial devido à sua versatilidade e aplicação. Possui propriedades físicas e mecânicas que lhe conferem resistência à corrosão^[25] e tem a capacidade de manter suas propriedades mesmo quando submetido a altas temperaturas^[27], sendo utilizado principalmente para fabricação de aço inoxidável (65%), ligas metálicas (24%), galvanoplastia (8%), e usos químicos (3%)^[28].

A demanda global de níquel vem crescendo cerca de 7% ao ano desde 2000, parte desse crescimento se deve ao aumento da utilização de aço inoxidável no mundo e ao forte crescimento econômico na China²⁹. De igual maneira, desde 1995, o uso do níquel em baterias tem provocado um crescimento na demanda deste metal, mas ainda assim corresponde a menos de 5% da demanda total de níquel^[29].

As reservas de níquel são encontradas em minérios sulfetados e lateríticos. Historicamente, a produção de níquel tem sido derivada a partir de minérios sulfetados, que representa aproximadamente 30% das reservas de níquel

conhecidas no mundo, e os 70% restantes correspondem a recursos de níquel lateríticos [30,31,32].

Embora a maioria dos recursos de níquel esteja contida em minérios lateríticos (aproximadamente 70%), estes depósitos contribuem somente com 40% da produção mundial de níquel. Esta diferença se deve principalmente à maior complexidade do processamento dos minérios lateríticos, levando a uma preferência por minérios sulfetados, tornando essa fonte cada vez mais escassa, voltando à atenção para a exploração de minérios lateríticos^[31].

O processo adotado para a produção de níquel é decorrente do tipo de minério (sulfeto ou óxido). O tratamento do minério sulfetado é realizado a partir da rota pirometalúrgica e na produção dos minérios lateríticos são utilizados tanto rota hidrometalúrgica como pirometalúrgica, esta escolha está ligada tanto à composição química do minério (concentração de níquel e concentração das impurezas), bem como o produto final^[33].

1.1.1 Reservas minerais

1.1.1.1 Reservas mundiais de níquel

Segundo dados do U.S. Geological Survey 2016, os países com as maiores reservas de níquel no mundo são: Austrália, seguido pelo Brasil, por outro lado, os principais produtores no ano de 2015 foram a Filipinas, seguido da Rússia, Canada e Austrália, o Brasil é o sétimo maior produtor de níquel^[34], estes dados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Produção e reservas mundiais de níquel^[34]

	Produção de minério		Reservas
	2014	2015*	
Austrália	245.000	234.000	19.000.000
Brasil	102.000	110.000	10.000.000
Nova Caledônia	178.000	190.000	8.400.000
Rússia	239.000	240.000	7.900.000
Cuba	50.400	57.000	5.500.000
Indonésia	177.000	170.000	4.500.000
África do Sul	55.000	53.000	3.700.000
Filipinas	523.000	530.000	3.100.000
China	100.000	102.000	3.000.000
Canadá	235.000	240.000	2.900.000
Guatemala	38.400	50.000	1.800.000
Madagascar	40.300	49.000	1.600.000
Colômbia	81.000	73.000	1.100.000
Estados Unidos	4.300	26.500	7.100
Outros países	377.000	410.000	6.500.000
TOTAL (Arredondado)	2.450.000	2.530.000	79.000.000

Valores em toneladas métricas de teor de Ni.

*Valores estimados

1.1.1.2 Reservas no Brasil

As reservas de níquel no país são predominantemente formadas por minérios lateríticos, e estão distribuídas nos estados de Goiás, Bahia, Pará, Minas Gerais e São Paulo. Contudo, 97% dessas reservas estão concentradas nos estados de Goiás e Pará, onde se encontram os mais importantes depósitos de níquel do país, onde predominam os depósitos lateríticos, desse modo, muitos projetos implementados no Brasil são desenvolvidos a partir de minérios lateríticos^[33].

➤ Minérios Lateríticos

O minério de níquel laterítico no Brasil foi descoberto no ano de 1915 em Liberdade, no estado de Minas Gerais, e a produção de ferro-níquel teve início em 1930 pela companhia Níquel do Brasil S.A, de igual maneira foram descobertos

minérios de níquel em outros estados do Brasil sendo eles: Goiás, Bahia, São Paulo, Rio de Janeiro.

O perfil característico de um minério laterítico é mostrado na Figura 1, através da qual podem-se observar os teores dos principais elementos (níquel, cobalto, ferro e magnésio) [35]. As concentrações médias de ferro num depósito laterítico típico diminuem com o aumento da profundidade, enquanto as concentrações de magnésio e sílica aumentam com o aumento da profundidade. O cobalto segue a tendência do ferro, com suas concentrações máximas na zona limonítica, e o níquel, no entanto, segue a tendência do magnésio e da sílica, suas concentrações máximas são encontradas na zona garnierítica^[35,36].

Figura 1 – Perfil de um minério laterítico de níquel [Adaptado de 35].

Os depósitos de níquel laterítico podem ser divididos em 3 zonas (Figura 1). A zona limonita niquelíferous é a zona mais próxima da superfície e está constituída basicamente por goetita (α -FeOOH), seguida por uma zona de

transição e logo embaixo, porém acima da camada rochosa se encontra a zona de garnierita, esta consiste num silicato hidratado de magnésio rico em níquel^[36].

A classificação dos minérios lateríticos é feita basicamente em função dos teores de níquel, ferro, magnésio e cobalto. A partir dessa classificação é escolhida a rota e o processo mais apropriado para seu tratamento e para obtenção do produto final, como pode ser observado na Tabela 2^[33].

As lateritas são formadas próximo da superfície, após longos períodos de intemperismo de rochas ultramáficas, provocando a formação de diferentes tipos de minerais (limonita, nontronita e saprolita/garnierita/serpentina), com diferentes níveis de impureza de magnésio, ferro e sílica, bem como uma zona de transição entre os diferentes tipos^[37].

Os depósitos lateríticos de níquel são basicamente óxidos de ferro hidratados e silicatos de magnésio hidratados contendo baixas quantidades de níquel e cobalto, encontradas em regiões tropicais ou subtropicais, e possuem um teor médio de 1,0 – 1,6% de níquel^[32].

Tabela 2 - Classificação dos minérios lateríticos e processos de produção^[33].

Classificação do minério laterítico						
Composição (%)	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	
Ni	1,2	1,5	1,7	1,6	1,7	
Fe	>38	17-38	10-17	<10	<11	
Mg	1	5	12	16	18	
Co	>0,1	0,07-0,1	0,03-0,1	<0,03	<0,03	
Seleção do processo de produção						
Produto final	Ni metálico	Ni metálico	Ni metálico	Liga Fe-Ni	Liga Fe-Ni	Liga Fe-Ni
Rota	Hidro	Hidro	Hidro	Piro	Piro	Piro
Processo	PAL (Pressure Acid Leaching) complementada com Extração por solventes e Eletrólise	Lixiviação amoniacal ou PAL com extração por solventes e Eletrólise	Lixiviação Amoniacal complementada com Extração por solventes e Eletrólise	Ferro-Níquel Smelting	Ferro-Níquel Smelting	Ferro-Níquel Smelting

A produção de níquel pode ser realizada a partir dos processos pirometalúrgico, hidrometalúrgico ou ainda utilizando um processo híbrido

(piro + hidro). Os minérios lateríticos de níquel (limonítico) são tratados predominantemente via hidrometalúrgica, os processos realizados a partir de esta rota são o processo Caron (processo híbrido) e o processo lixiviação ácida sob pressão (pressure acid leaching - PAL), estas duas rotas envolvem etapas de lixiviação seguida por uma etapa de extração por solventes para purificação e finalmente uma etapa de eletrólise para a recuperação final do elemento metálico.

O processo Caron envolve a redução do minério seguida de lixiviação amoniacal, e pode ser empregado no tratamento de minérios com maiores teores de magnésio. Neste processo a laterita é submetida inicialmente a um tratamento de minérios visando a adequação física do material que posteriormente passa por uma etapa de redução seletiva, seguida de uma etapa de lixiviação com carbonato de amônio, obtendo carbonatos de níquel e cobalto, que são posteriormente lixiviados com ácido sulfúrico, esta solução de lixiviação rica em níquel com presença de cobalto além de outras impurezas como cobre, manganês, magnésio e cálcio passa por uma etapa de purificação através de extração por solventes, em este procedimento é utilizado o agente extratante Cyanex 272 e por fim as soluções purificadas são submetidas a eletrólise para obtenção de níquel e cobalto metálicos.

1.2 COBALTO

Os compostos de cobalto normalmente exibem os estados de oxidação +2 ou +3, a configuração eletrônica do Co^{2+} e Co^{3+} é d^7 e d^6 respectivamente. Os complexos de cobalto podem apresentar simetria octaédrica e tetraédrica, o tipo de simetria nos complexos de cobalto depende do tipo de ligante¹, sendo o mais comum a simetria tetraédrica^[26].

No mundo apenas existem dois países onde pode ser encontrado minério de cobalto, sendo um deles Marrocos e o outro Canadá, nos quais o cobalto é encontrado na forma de arseneto^[38]. Entretanto, a maior parte da produção de

¹ Ligante é um átomo ou grupo de átomos, geralmente um ânion ou molécula neutra, capaz de doar pares de elétron ao íon central.

cobalto está associada ao processamento de minérios lateríticos de níquel ou cobre^[39], fazendo com que exista um interesse maior na exploração dos minérios lateríticos, pois o cobalto é um metal estratégico e com um extenso uso na indústria moderna^[39].

Dentre os principais produtores de cobalto estão Austrália, Brasil, Cuba, Rússia e China, uma vez que a principal fonte de cobalto é a indústria do níquel (lateritas de níquel), seguida da indústria de cobre e como subproduto da mineração de metais preciosos, e em menor proporção como cobalto primário, a representatividade destas fontes é apresentada na Figura 2 ^[40].

Figura 2 - Diferentes fontes de cobalto^[40].

Em 2012, cerca de 55% da produção mundial de cobalto foi derivada da mineração de níquel^[38].

Na Tabela 3 são apresentados os países que possuem as principais reservas e principais produtores de cobalto em 2015. Através desta tabela podemos observar que o Congo é o país que possui as maiores reservas de cobalto e também é o principal produtor de este mineral. Dentre os países que possuem as maiores reservas também encontramos Austrália, Cuba, Zâmbia, Filipinas e Rússia, o Brasil ocupa a decima primeira posição. Considerando os maiores produtores de Cobalto, se encontram a China, o Canadá, a Rússia e a Austrália.

Tabela 3- Produção e reservas mundiais de Cobalto^[34]

	Produção Mineral		Reservas
	2014	2015*	
Congo	63000	63000	3400000
Austrália	5980	6000	1100000
Cuba	3700	4200	500000
Zâmbia	5500	5500	270000
Filipinas	4600	4600	250000
Rússia	6300	6300	250000
Canadá	6570	6300	240000
Nova Caledônia	4040	3300	200000
Madagascar	3100	3600	130000
China	7200	7200	80000
Brasil	2600	2600	78000
África do Sul	3000	2800	31000
Estados Unidos	120	700	23000
Outros países	7080	7700	610000
TOTAL (Arredondado)	123.000	124.000	7.100.000

A demanda de cobalto tem aumentado nos últimos anos devido principalmente ao seu uso em superligas, catalisadores, no campo nuclear, aplicações químicas graças ao incremento na demanda de baterias recarregáveis^[38,39,41], como podem ser observadas na Tabela 4^[40].

Tabela 4 – Distribuição do mercado de cobalto^[40].

Mercado	%
Baterias	30
Superligas	19
Materiais duros	13
Catalisador	9
Corante	9
Imãs	7
Revestimento duro / Aços rápidos e outras ligas	5
Tinta	5
Alimentos/Anodização/ Eletrólise	3
Total	100

1.3. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Existem diversos métodos disponíveis para separação e concentração de elementos, dentre os principais podemos citar: precipitação, sorção, eletrodeposição, técnicas cromatográficas e extração por solventes, esta última técnica vem ganhando espaço graças a sua simplicidade e versatilidade^[42].

A extração por solventes é uma operação unitária de separação e/ou purificação que consiste na distribuição de um soluto em duas soluções líquidas imiscíveis entre si, denominadas fases aquosa e orgânica^[42,43].

A fase aquosa é a solução que contém o elemento (ou elementos) de interesse que se deseja purificar e/ou recuperar. A fase orgânica contém o agente extratante, que é o encarregado de promover a transferência do íon metálico da fase aquosa para a fase orgânica. Já o diluente como seu nome indica, é utilizado para diluir o extratante que apresenta uma viscosidade elevada. Em alguns casos, a fase orgânica pode conter também um modificador, segundo a IUPAC^[44] o modificador é uma substância adicionada ao solvente para melhorar suas propriedades físicas, principalmente a separação física das duas fases, para evitar a formação de uma terceira fase^[45]. A quantidade adicionada à fase orgânica está geralmente em torno de 2% a 5% em volume. Por outro lado, podem ser utilizadas misturas de extratantes (agente sinérgico) visando melhorar a capacidade extrativa do extratante^[42,43,46].

O processo de extração por solventes de forma simplificada pode ser descrito em termos do deslocamento do equilíbrio como observado na Equação 1^[43].

Onde M representa a espécie metálica presente na fase aquosa, $\bar{E}$ representa a fase orgânica e $\overline{ME}$ corresponde ao complexo organometálico formado entre o metal e a fase orgânica.

O processo de extração por solventes consiste basicamente em três etapas (extração “*extraction*”, lavagem “*scrubbing*” e re-extração “*stripping*”) como pode ser observado no fluxograma geral de extração por solventes apresentado na Figura 3^[43].

Na etapa de extração, ocorre a transferência do elemento de interesse da fase aquosa para a fase orgânica, através do contato direto das duas fases. Nesta etapa, dois focos podem ser considerados, o primeiro trata-se da transferência seletiva do elemento de interesse da fase aquosa para a fase orgânica deixando para trás as impurezas, o segundo é a remoção das impurezas, extraíndo-as para a fase orgânica e mantendo o elemento de interesse na fase aquosa; a opção depende da facilidade ou complexidade de extração dos elementos envolvidos ^[43].

Um exemplo plausível de cogitação por se tratar de dois elementos relevantes industrialmente, é a separação de níquel e cobalto, utilizando uma fase orgânica contendo Cyanex 272 como agente extratante. Este sistema é altamente dependente do pH, uma vez que se trata de um extratante ácido. Através do gráfico de porcentagem de extração em relação ao pH, observa-se o cobalto é extraído em pH menor quando comparado com o níquel. Desse modo, a separação desses dois elementos poderá ser realizada através da extração do cobalto, uma vez que este elemento está em menor concentração.

Na etapa de extração, geralmente, são co-extraídas impurezas junto com o elemento que se deseja remover, motivo pelo qual é realizada a etapa de lavagem. Nesta etapa, o solvente orgânico carregado (*extrato*) é contatado com uma solução aquosa (normalmente carregada do elemento que se deseja purificar) para remover as possíveis impurezas^[43].

Na etapa de re-extração ocorre a reação inversa da extração. Esta etapa consiste em contatar o extrato com uma nova fase aquosa (geralmente uma solução ácida sem presença de impurezas) para promover a transferência do elemento de interesse para esta nova fase aquosa, e desta maneira ser recuperado posteriormente através de técnicas eletrolíticas, por exemplo^[43].

Figura 3 - Fluxograma de extração por solventes [Adaptado de 43].

Os principais parâmetros utilizados na tecnologia de extração por solventes para avaliar os sistemas de extração são o coeficiente de distribuição ou coeficiente de extração, fator de separação, e porcentagem de extração, através desses parâmetros é possível determinar a eficiência de um processo:

➤ **Coeficiente de distribuição (D)**: refere-se à concentração analítica de um elemento na fase orgânica dividida pela concentração analítica do mesmo elemento na fase aquosa como mostrado na Equação 2^[43].

O coeficiente de extração não tem unidade, e depende de fatores como a relação das fases, concentração do extratante, temperatura, pH, entre outras^[13].

$$D = \frac{M_{org}}{M_{aq}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde M representa a espécie metálica extraída e os sub-índices “org” e “aq” fazem referência às fases orgânicas e aquosas respectivamente.

➤ **Fator de separação (S)**: este parâmetro é utilizado para avaliar a seletividade do agente extratante quando se deseja separar dois elementos que

estão juntos em uma mesma solução. Este parâmetro é definido em termos do coeficiente de distribuição de cada um dos metais a separar como mostra a Equação 3, onde A e B são os elementos que se desejam separar, e D_A e D_B são os coeficientes de distribuição destas espécies [43].

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (\text{Equação 3})$$

➤ **Porcentagem de extração (%E):** A eficiência de extração é medida através da Equação 4, este parâmetro depende do coeficiente de distribuição (D) do metal extraído e da relação do volume das fases aquosa e orgânica (V_{aq} e V_{org}) que está sendo utilizada[43].

$$\%E = \frac{D * 100}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \quad (\text{Equação 4})$$

1.3.1. Mecanismos de extração

As espécies metálicas são encontradas na fase aquosa como íons hidratados ou aqua-íon, com nenhuma afinidade com o solvente orgânico. Desta maneira, estas espécies metálicas devem ser modificadas para que ocorra a transferência da fase aquosa para a fase orgânica. As condições para consegui-lo são a neutralização de cargas e substituição das moléculas de água por outro tipo de moléculas [36,47]. Isso pode ser conseguido através da formação de complexos de associação de íons com as próprias moléculas do solvente, tornando-o mais similar à fase orgânica e, portanto, aumentando sua solubilidade nesta fase e, conseqüentemente, diminuindo a solubilidade na fase aquosa, ou seja, a espécie hidrofílica se torna lipofílica [36,47].

Levando-se em consideração o anterior, os sistemas extrativos foram divididos em três grupos diferentes através dos quais é atingida a extração de uma espécie metálica, estes sistemas são: os sistemas que envolvem formação de

compostos, os sistemas que envolvem associação iônica e os sistemas que envolvem solvatação^[14,43].

1.3.1.1 Sistemas que envolvem associação de íons

Chamado também complexação da esfera exterior, este fenômeno resulta de forças físicas de atração entre espécies de cargas opostas. Entre os sistemas mais conhecidos estão os que utilizam aminas primárias, secundárias e terciárias como extratantes^[14, 43].

Os sistemas que implicam em associação iônica funcionam essencialmente da mesma maneira que os extratantes de troca catiônica, exceto que eles extraem as espécies aniônicas da fase aquosa. São conhecidos também como extratantes básicos^[50].

A utilidade das aminas como extratantes é considerada principalmente na habilidade dos íons metálicos em formar espécies aniônicas na fase aquosa, pois as aminas atuam pelo mecanismo de troca aniônica^[48,49].

Um número limitado de metais pode formar espécies aniônicas, por exemplo, urânio, tório, e algumas terras raras^[49].

Em processos de extração por solvente industriais, os extratantes básicos estão limitados às aminas (primária RNH₂, secundária R₂NH e terciária R₃N) e halogenetos de amônio quaternário (R₄N)^[49].

1.3.1.2 Sistemas que envolvem solvatação do íon metálico

Neste grupo, encontram-se os extratantes que contem oxigênio para complexar ou solvatar os cátions metálicos aumentando sua solubilidade na fase orgânica. Entre os mais comuns estão éteres, cetonas e tributil fosfato (TBP).

Este processo baseia-se na formação de moléculas inorgânicas neutras ou complexos por extratante contendo elétron doador. Por meio da solvatação, a solubilidade da espécie inorgânica formada na fase orgânica aumenta^[49].

Dentro deste sistema, há dois tipos principais de extratantes; reagentes orgânicos contendo oxigênio ligado ao carbono, tais como: (éteres, ésteres, álcoois e cetonas), e aqueles contendo oxigênio ou enxofre ligado ao fósforo^[49].

1.3.1.3 Sistemas que envolvem formação de compostos

Os sistemas que envolvem formação de compostos utilizam extratantes quelantes e extratantes ácidos. Os primeiros são capazes de quelar íons metálicos, já os extratantes ácidos contêm grupos reativos tais como -COOH , >P(O)OH , $\text{-SO}_3\text{H}$ ^[48].

➤ Extratantes quelantes

Os extratantes quelantes também chamados de sequestrantes, atuam através do mecanismo de troca catiônica, eles contêm na molécula um grupo complexante que coordena o íon metálico, conferindo um elevado grau de seletividade à reação. Sua principal característica é o comportamento de quelação, ou seja, a formação de uma estrutura de anel envolvendo a molécula do extratante como um ligante ao íon metálico. Deste modo, o extratante orgânico tem a função de aprisionar ou se ligar ao íon metálico que está disponível na solução^[49].

Os extratantes mais utilizados neste grupo são os LIX baseados nas propriedades quelantes do grupo α -hidroxioxima, e os KELEX baseados nas propriedades quelantes do grupo β -hidroxiquinolina^[50,51].

Os extratantes quelantes são a classe mais utilizada para extração de cobre de licores de lixiviação tanto ácida como alcalina^[52,53].

➤ Extratantes ácidos

Os extratantes ácidos atuam sob o mecanismo de troca catiônica. Neste mecanismo os cátions metálicos presentes na fase aquosa reagem com os ácidos orgânicos e formam complexos neutros. Estes complexos têm maior afinidade com a fase orgânica, aumentando sua solubilidade no solvente orgânico^[48].

A transferência da espécie metálica da fase aquosa para a fase orgânica, portanto, tem lugar através de interação iônica, a qual envolve a troca do cátion metálico com os íons de hidrogênio do reagente dissolvido na fase orgânica. O mecanismo geral deste sistema é representado na Equação 5^[49].

Onde M^{n+} se refere ao cátion metálico n valente, $\overline{RH}$ denota as moléculas de extratante e $\overline{MR}$ corresponde à molécula organometálica.

Através desta equação, pode ser observado como funciona o mecanismo de troca catiônica, no qual os íons de hidrogênio (H^{+}), que inicialmente estão presentes na fase orgânica, são trocados pelos cátions metálicos que estão na fase aquosa, por isso este mecanismo é amplamente dependente do pH da fase aquosa^[49].

A extração de metais com extratantes ácidos está associada à liberação de íons H^{+} e em decorrência disto, ocorre a diminuição do pH da fase aquosa, e por consequência uma diminuição na extração. Para superar esta situação é realizada uma contínua neutralização dos H^{+} liberados através da adição de um álcali^[49].

Os extratantes ácidos são classificados em dois grupos: os componentes carboxílicos, sendo seus principais extratantes os ácidos versático e naftênico; e os componentes organofosforados, sendo seus principais extratantes o D2EHPA (ácido fosfórico), Cyanex 272 (ácido fosfínico) e o PC88A (ácido fosfônico)^[49].

Os extratantes ácidos, como os organofosforados e ácidos carboxílicos, geralmente formam dímeros ou polímeros na fase orgânica, principalmente como

resultado das ligações de hidrogênio resultante. Estas ligações podem afetar as propriedades extrativas do extratante [54].

A principal variável de controle e que governa este sistema é o pH, sendo necessário conhecimentos sobre a hidrólise dos metais, uma vez que podem ser formados complexos que, eventualmente, podem levar à precipitação, diminuindo a concentração de cátions disponíveis para formar os complexos organometálicos e, portanto, causando a diminuição da extração do metal [43].

1.3.1.4 Extratantes Ácidos Organofosforados

A extração de metais divalentes M^{2+} por extratantes organofosforados (H_2A_2) pode ser representada através da equação geral (Equação 6) [10].

A constante de extração para este caso é definida através da seguinte relação:

$$K_{ex} = \frac{[M(HA_2)_2(H_2A_2)_{n-2}][H^+]^2}{[M^{2+}][H_2A_2]^n} \quad (\text{Equação 7})$$

Da qual pode ser derivada a seguinte equação:

$$\log D = \log K_{ex} + 2pH + n \log [H_2A_2] \quad (\text{Equação 8})$$

Onde D representa o coeficiente de distribuição e $[H_2A_2]$ representa a concentração do extratante livre.

Da Equação 8 pode-se observar que as curvas do log D em função do log $[H_2A_2]$, com valor de pH constante, fornece o valor de n , o número de moléculas de extratante que são envolvidas na extração de cada íon metálico [10].

➤ Di-(2-ethylhexil) ácido fosfórico D2EHPA

O extratante ácido D2EHPA, tem como componente ativo Di-(2-ethylhexil) ácido fosfórico, com formula química ($C_{16}H_{35}O_4P$) e estrutura química apresentada na Figura 4. Este é um dos extratantes organofosforados mais utilizados e pesquisados, e quando diluído em solventes não polares forma um dímero $(HA)_2$ ^[55].

Figura 4 - Estrutura química do ácido fosfórico D2EHPA^[56].

O D2EHPA é um extratante que pode sofrer desprotonação para formar um ânion hidrofóbico, capaz de complexar um cátion metálico da fase aquosa, e o resultado é um complexo metálico solúvel na fase orgânica^[57]. O ácido fosfórico D2EHPA é utilizado na extração de diversos cátions metálicos como observado na Figura 5.

Figura 5 - Porcentagem de extração em função do pH de diversos cátions metálicos utilizando D2EHPA como extratante, a partir de uma solução de sulfato (a)^[58] (b)^[59].

A partir destas duas figuras, podemos observar que o comportamento do D2EHPA pode mudar de um sistema de extração para outro. Na Figura 5 (a)^[58] pode ser observado que a extração de cálcio e magnésio ocorre em um pH aproximado de 3,0 e 4,0 respectivamente, antes da extração de cobalto e níquel, em contrapartida, na Figura 5 (b)^[59] a extração de cálcio e magnésio ocorre em valores de pH a partir de 5,0, após a extração de cobalto e níquel. Apesar da bibliografia não apontar os parâmetros utilizados em cada trabalho, este comportamento pode ter ocorrido devido à mudanças nos parâmetros operacionais como concentração do extratante, concentração do íon metálico na fase aquosa, temperatura ou relação aquosa/orgânica.

➤ **Bis (2,4,4 trimetilpentil) Ácido Fosfínico - Cyanex 272**

O extratante ácido Cyanex 272 possui a fórmula química (C₁₆H₃₅O₂P), com grupo ativo >P(O)OH, responsável por suas propriedades extrativas^[48]. Foi desenvolvido pela Cytec Industries Inc, principalmente para separar níquel e cobalto, sendo seletivo para o cobalto na presença de níquel, no entanto, outros íons também podem ser extraídos dependendo do pH da fase aquosa. Sua estrutura química é apresentada na Figura 6^[60].

Figura 6 - Estrutura química do ácido fosfínico Cyanex 272^[60].

A Figura 7 mostra a curva de porcentagem de extração em função do pH para diversos cátions metálicos de uma solução sulfatada, utilizando Cyanex 272 como extratante.

Figura 7 - Porcentagem de extração em função do pH de diversos cátions metálicos utilizando Cyanex 272 como extratante^[60]

Através da Figura 7, pode-se observar que o cobalto é extraído seletivamente em relação ao níquel, sendo que o intervalo de pH para a extração do cobalto é de 4,0 a 5,5, e para o níquel de 6 a 7,5. É importante ressaltar que o comportamento de extração dos metais pode variar de acordo com os parâmetros utilizados no processo^[60].

➤ Ácido Carboxílico – Versatic 10

O Versatic 10, também conhecido como ácido neodecanoico, é um material sintético de ácido carboxílico terciário, apresentado na Figura 8^[61].

Figura 8 - Estrutura química do ácido carboxílico Versatic 10^[61].

Os sistemas de extração usando Versatic 10 como agente extratante não têm sido tão populares nos últimos anos, devido ao seu baixo poder extrativo em valores de pH menores a 6,0.

O baixo poder extrativo do Versatic 10 se deve ao fato de que, para a extração ser atingida, são necessários elevados valores de pH, o que dificulta o processo e promove um maior consumo de reagentes. Os valores de pH_{50} para o níquel, cobalto, cálcio e magnésio, por exemplo, foram apresentados como sendo 6,34; 6,55; 7,42 e 8,11 respectivamente^[7], estes valores de pH são consideravelmente maiores quando comparados com o Cyanex 272 e D2EHPA, os quais estão em torno de 5,0 e 6,0 respectivamente, a exceção do níquel, no caso Cyanex 272 que atinge um valor de pH_{50} de aproximadamente 7,0.

Pelo motivo exposto acima, e com o intuito de potencializar seu uso e melhorar sua seletividade através da adição de outros reagentes^[62] este reagente tem sido alvo de diversas pesquisas^[63,64].

A extração de diferentes cátions metálicos usando Versatic 10 segue a ordem Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ca(II) e Mg(II) com o aumento do pH^[65], no entanto, outras sequencias também tem sido reportadas^[66] como por exemplo Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) e Mg(II), o fato dessa discrepância provavelmente se deve à diferenças nos parâmetros de controle do processo, como são: concentração dos cátions na fase aquosa, concentração do extratante, temperatura de extração, relação volumétrica das fases utilizadas durante a extração, uma vez que, qualquer mudança nos parâmetros de execução pode representar uma mudança tanto na sequência como nas porcentagens de extração.

1.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES APLICADA À SEPARAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO

A tecnologia de extração por solventes tem sido aplicada no tratamento de níquel e cobalto desde a década de 1970, no entanto, naquela época sua

aplicação comercial foi restrita à pequenas quantidades de soluções concentradas de níquel-cobalto.

Nas últimas décadas, houve uma maior aceitação desta técnica para uso em escala industrial, particularmente no tratamento de minérios lateríticos. Este fato ocorreu devido ao desenvolvimento de novos extratantes, como por exemplo o desenvolvimento do Cyanex 272 para a indústria de níquel e cobalto.

A separação de níquel e cobalto tem sido foco de contínuas pesquisas^[7,67,68] devido às similaridades físicas e químicas destes elementos, e ao fato de se encontrarem associados a impurezas como manganês, magnésio e cálcio, o que reduz a efetividade de extratantes como Cyanex 272^[69].

Os extratantes organofosforados têm sido utilizados na separação de níquel e cobalto. Os resultados da literatura mostram que a habilidade na separação de níquel e cobalto aumenta na seguinte ordem: ácido fosfínico > ácido fosfônico > ácido fosfórico^[69,70].

As primeiras pesquisas na separação de níquel e cobalto foram realizadas principalmente com ácidos carboxílicos e sulfônicos, nesses sistemas extrativos, o níquel é extraído seletivamente sobre o cobalto. Porém, quando foram utilizados ácidos organofosforados, foi observada uma inversão na seletividade, sendo que, a extração do cobalto foi favorecida. Este fato se deve à natureza do complexo organometálico na fase orgânica, pois os extratantes organofosforados formam complexos de simetria tetraédrica com cobalto e complexos de simetria octaédrica com níquel^[10,70,71].

A mudança de coordenação na formação dos complexos organometálicos foi observada inicialmente com o ácido fosfórico D2EHPA. Foi observado que, com o aumento na concentração de cobalto, ocorre uma mudança de cor quando extraído para a fase orgânica, passando de rosa para azul. Este fato indica uma mudança de coordenação da espécie extraída de uma espécie de octaédrica para uma espécie polimérica de coordenação tetraédrica^[71].

No caso da extração de níquel, foi reportado que este elemento mantém a coloração esverdeada na fase orgânica, indicando que ele mantém sua forma octaédrica na espécie extraída^[71].

As mudanças na coordenação do cobalto observadas com o D2EHPA, foram observadas posteriormente com o ácido fosfônico PC88A e com o ácido fosfínico Cyanex 272^[71], uma vez que o complexo tetraédrico do cobalto tem maior estabilidade na fase orgânica, pois este composto é mais lipofílico do que o octaédrico exibido pelo níquel^[72].

Por outro lado, o fator de separação de níquel e cobalto é influenciado pela concentração do íon metálico presente na solução, a estrutura do reagente, tipo de diluente, temperatura de extração, a presença de um modificador^[71], e a mistura de extratantes pode influenciar na separação de níquel e cobalto.

O uso de misturas de extratantes na extração e separação de níquel e cobalto também tem sido reportado, e sua aplicação deve-se a uma tentativa de potencializar a separação dos elementos metálicos envolvidos.

Diversos estudos que avaliam o uso de misturas de extratantes têm sido realizados utilizando extratantes de diferentes tipos: Ndlovu e Mahlangu^[17], estudaram a extração e purificação de níquel de uma solução contendo 3,0g/L Ni²⁺, 15,0g/L Mg²⁺ and 0,5g/L Ca²⁺, usando um extratante quelante (LIX 84-IC) e um extratante ácido (Versatic 10-V10), de maneira individual como sua mistura. Os resultados obtidos pelos autores mostraram um significativo deslocamento da curva de extração de níquel para valores de pH menores quando foi utilizada a mistura de extratantes, comparado com o extratante (V10) individual, obtendo mais do 99% de extração de níquel a partir de pH 5,0, e ΔpH_{50} de 3,35, 0,15 e 0,70 unidades para níquel, magnésio e cálcio respectivamente, quando foi utilizando o sistema contendo 0.5M V10 / 0.5M LIX 84-IC.

Outro estudo foi realizado avaliando a mistura de extratantes ácidos e quelantes, Zhang *et al*^[73], avaliaram a extração e separação de níquel e cobalto de uma solução sintética de níquel laterítico contendo 3,0g/L de Ni, 0,19g/L de Co, 0,2g/L de Zn e Cu, 1,8g/L de Mn, 10,0g/L de Mg e 0,5g/L de Ca. Neste estudo foram utilizados os ácidos hidroxâmicos LIX 1104, LIX 1104SM e a mistura de LIX 1104/Versatic 10 como extratantes. Foi observado que com o uso dos extratantes individuais LIX 1104 e LIX 1104SM ocorre a extração seletiva de Cu, Zn, Co e Ni sobre o Mn, Mg e Ca. Através dos resultados obtidos também foi

notado que o uso da mistura de Versatic 10 e LIX 1104 como agentes extratantes não ofereceu vantagens no que diz respeito da seletividade e eficiência de extração quando comparado com o LIX 1104.

O uso dos sistemas de extratantes Versatic 10/LIX 63 e Versatic 10/4PC para separar níquel e cobalto foi reportado por Cheng *et al* [74]. Os estudos foram feitos com uma solução sintética contendo (g/L) 5,05 Ni, 0,27 Co, 0,12 Zn, 1,57 Mn, 30,42 Mg, 0,49 Ca, 0,012 Si, 2,83 Na e 8,21 Cl. Os autores encontraram que os dois sistemas testados apresentaram um efeito sinérgico quando comparado aos resultados utilizando só Versatic 10 como extratante, como se pode observar na Figura 9. Porém, o melhor comportamento em termos de seletividade do níquel e cobalto sobre o manganês, magnésio e cálcio entre os sistemas estudados foi observado no sistema Versatic 10/LIX63/TBP (Figura 9b). Com o uso da mistura Versatic 10/LIX63/TBP, pode-se observar que as curvas foram significativamente deslocadas para a esquerda quando comparado com o uso do extratante Versatic 10 de forma individual (Figura 9a).

(a)

(b)

(c)

Figura 9 - Extração de metais usando (a) Versatic 10 com uma relação O/A de 1:1,5 (b) Sistema Versatic 10/LIX63/TBP com uma relação O/A de 2 e (c) Versatic 10/4PC com uma relação O/A de 1:1,5, todos os testes foram feitos a 40°C^[74].

Guimarães^[75] realizou um estudo de extração por solventes usando Cyanex 272 em diferentes concentrações de volume (5%, 10%, 15% e 20%) para a purificação de níquel a partir de licores provenientes da lixiviação sulfúrica de minérios lateríticos contendo na sua composição química Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Cu e Ca. Os resultados obtidos por Guimarães evidenciaram que 20% de Cyanex 272 foi a concentração onde obteve uma maior purificação do níquel presente na solução. Posteriormente, o autor testou diferentes misturas de extratantes, conservando o Cyanex 272 (20% v/v) e adicionando 5, 10 e 20% em volume de Versatic 10, D2EHPA, Cyanex 301, ácido naftênico e uma mistura de ácidos carboxílicos obtidos do óleo de coco (MAC), a fim de separar o cálcio e magnésio do níquel, e desta maneira promover a formação de uma solução mais pura de níquel.

A partir de este estudo verificou que as fases orgânicas representadas pelas misturas: 20% de Cyanex 272 com 5% de Versatic 10, 20% de Cyanex 272 com 5% de D2EHPA e por fim, 20% de Cyanex 272 com 10% de D2EHPA, foram as que exibiram as melhores porcentagens de extração. Entretanto, o melhor comportamento na purificação de níquel foi obtido utilizando o sistema extrativo contendo [Cyanex 272 20%+D2EHPA 5%], com esta mistura foi possível extrair

aproximadamente 72% de cálcio, cerca de 60% de magnésio, com menores teores de co-extração de níquel (em torno de 2%), em pH 4,8.

Posteriormente, um estudo envolvendo o uso de mistura de Cyanex 272 e D2EHPA em uma concentração de 0,05 mol/L de cada extratante, foi realizado por de Souza^[76] na separação de cálcio e níquel. O autor observou a ocorrência de efeito sinérgico misturando Cyanex 272+D2EHPA na extração de cálcio em pH maiores a 4,5 e para o níquel em valores de pH acima de 5,5, mostrando que a mistura destes dois extratantes ácidos apresenta benefícios na purificação do níquel na presença de cálcio.

1.5 ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL-EXTRATANTE (COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS).

1.5.1 Análise dos complexos através de espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

Os espectros de absorção UV-Vis são utilizados como ferramentas para compreender melhor as características de complexação dos diferentes íons metálicos e, desse modo, estudar qualquer mudança do comportamento de complexação do íon que aconteça durante o processo de extração por solventes^[77]. A transição de energia eletrônica normalmente dá origem à absorção do espectro eletromagnético seja na região ultravioleta ou na região visível^[78]. Quando o processo de extração ocorre, uma transição nos íons metálicos ocorre e, como consequência disso, uma absorção do espectro eletromagnético ocorre. Na Tabela 5, é mostrada a geometria dos complexos formados pelos íons metálicos com o correspondente número de coordenação.

Tabela 5 - Número de coordenação mais comum e geometria dos complexos metálicos de níquel, cobre, cobalto, ferro, manganês e zinco^[79,80,81].

ÍON METÁLICO	NÚMERO DE COORDENAÇÃO	GEOMETRIA
Ni ⁺²	4	Quadrado
	4	Tetraédrico
	6	Octaédrico
Cu ⁺²	4*	Tetraédrico (distorcido)
	4*	Quadrado planar
	6*	Octaédrico distorcido
Co ⁺²	4	Tetraédrico
	6	Octaédrico
Fe ⁺²	6	Octaédrico
Fe ⁺³		
Mn ²⁺	4	Tetraédrico
Zn ²⁺	4	Tetraédrico
Mg ²⁺	6	Octaédrico

*Esses três casos muitas vezes não são bem diferenciados

Voorde^[77] estudou o comportamento de complexação de metais de transição como são: cobre, níquel, cobalto e ferro, utilizando como extratantes Cyanex 301, D2EHPA e LIX 860-I. Para analisar o comportamento de complexação, foi utilizada a técnica UV-Vis, através da qual é possível observar a variação de absorção do espectro eletromagnético quando são formados complexos durante o processo de extração.

1.5.1.1 Espectros UV-Vis de Níquel

O comportamento de complexação do Ni⁺² através da técnica UV-Vis também foi pesquisado por Voorde^[77], observando as bandas de absorção no espectro. Neste trabalho foram realizadas análises por UV-Vis da fase aquosa de níquel como da solução orgânica após extração, com e sem a adição de ânions de acetato na solução aquosa. A presença de ânions de acetato na fase aquosa resultou num aumento na eficiência de extração. Os espectros UV-Vis são mostrados na Figura 10. A partir da figura é possível observar que o formato (bandas de absorção) do complexo Ni-D2EHPA não muda quando comparado

com o espectro do complexo de níquel na solução aquosa, portanto, esses dois complexos tem a mesma coordenação. Por outro lado, o níquel pode formar diferentes complexos, como complexos com geometrias octaédricas, tetraédricas ou quadradas, como é mostrado na Tabela 5. O complexo Ni-D2EHPA em hexano mostrou as características de um complexo com coordenação octaédrica, o qual ocorreu também no espectro dos íons de níquel na fase aquosa^[77].

Figura 10 – (a) Espectro de absorção do níquel na fase aquosa (A), comparada com complexo Ni-D2EHPA em hexano (B) e 1-decanol (C); (b e c) espectros comparativos do níquel na fase aquosa (A), com os complexos de LIX 60-I (B), D2EHPA (C) e mistura de D2EHPA/LIX 860-I (D) em hexano e 1-decanol respectivamente^[77].

Do complexo com coordenação octaédrica, se espera que seja exibido três transições permitidas como foi relatado por Sato e Nakamura^[82], sendo a primeira transição do estado fundamental ${}^3A_{2g}(F)$ ao estado ${}^3T_{2g}(F)$, a segunda transição de ${}^3A_{2g}(F)$ ao ${}^3T_{1g}(F)$ e a terceira do estado ${}^3A_{2g}(F)$ ao ${}^3T_{1g}(P)$. No espectro do complexo Ni-D2EHPA, existem duas bandas de absorção, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ e ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ^[82], nos comprimentos de onda de 400 nm e 735 nm, respectivamente. Já a terceira transição (${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$) ocorre na região infravermelho, a qual ocorre numa banda de absorção de 1205 nm, sendo esta a razão pela esta banda de absorção não aparece no espectro UV-Vis^[82].

Na Figura 11 são apresentados os níveis de energia numa coordenação octaédrica, na qual é possível observar que, o nível ${}^4A_{2g}(F)$ e o nível ${}^4T_{1g}(P)$ são de elevada energia, portanto, para que ocorra a transferência de um elétron do nível ${}^4A_{2g}(F)$ para o nível ${}^4T_{1g}(P)$, é necessário fornecer uma energia elevada.

Figura 11 – Diferentes níveis de energia em uma simetria octaédrica^[83].

Outro aspecto importante é de fato da utilização de dois ou mais extratantes de forma simultânea. Voorde^[77] estudou o efeito do uso de dois extratantes (D2EHPA e LIX 860-I) influenciado pelo tipo de diluente (hexano e 1-decanol). Este estudo foi realizado através da técnica de UV-Vis para observar a mudança de coordenação nos complexos formados com o Ni^{+2} . Inicialmente, os ensaios de extração por solventes foram realizados com os extratantes em separado assim como da sua mistura, tanto com hexano como com 1-decanol (Figura 10).

1.5.1.2 Espectro UV-Vis de Cobalto

O estudo de complexação na extração do cobalto utilizando D2EHPA como extratante e como diluentes hexano e 1-decanol, através da técnica UV-Vis tem sido reportado^[77].

Do espectro do complexo Co-D2EHPA (Figura 12), observaram-se mudanças significativas quando são comparados os dois diluentes utilizados no processo de extração (Hexano e 1-decanol). A Figura 12 mostra que os complexos (Co-D2EHPA), tanto na fase aquosa como após o processo de extração (utilizado 1-decanol como diluente), apresentam uma simetria octaédrica, no entanto, a simetria do complexo (Co-D2EHPA) após a extração (utilizado hexano como diluente) é alterada, passando de octaédrica para tetraédrica^[77].

Figura 12 - Espectro de UV-Vis do complexo de Cobalto, comparando a fase aquosa contendo cobalto (A), com o complexo formado Co-D2EHPA em hexano (B) e 1-Isodecanol (C) ^[73].

Como mencionado previamente, o complexo Co-D2EHPA em hexano e 1-decanol tem coordenação octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Tanto as intensidades das bandas como as posições revelam que o cobalto possui uma coordenação tetraédrica quando é utilizado um diluente inerte como é o caso do hexano^[8,77,82]. É de se esperar que o complexo tetraédrico (espectro de absorção UV-Vis) mostre três transições permitidas d-d, sendo a primeira transição do

estado fundamental $^4A_2(F)$ ao estado $^4T_2(F)$, a segunda ocorre do estado $^4A_2(F)$ ao $^4T_1(F)$ e a terceira de $^4A_2(F)$ ao $^4T_1(P)$ ^[79]. No espectro de absorção de UV Vis, se mostra uma banda de absorção na região visível (comprimento de onda próximo de 500 nm), a qual corresponde à transição $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$, a qual é característica de uma transição de elevada energia. As outras duas transições d-d ocorrem na região próxima de espectro infravermelho, portanto, esta técnica não detecta essas bandas de absorção.

Já na configuração octaédrica adotada pelo cobalto (Figura 12), também há três transições permitidas, uma delas do estado fundamental $^4T_{1g}(F)$ para os estados $^4T_{2g}(F)$, $^4A_{2g}(F)$ e $^4T_{1g}(P)$ ^[79]. A transição de $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ é mostrada no espectro de absorbância (UV-Vis), uma vez que esta transição é de elevada energia, portanto ocorre em comprimento de ondas baixos, no entanto, os níveis $^4A_{2g}(F)$ e $^4T_{1g}(P)$ estão muito próximos, e como consequência disso, é mostrado um único pico no espectro de absorção. Por outro lado, a transição dos níveis $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$ ocorre na região próxima da infravermelho, sendo esta a razão pela qual essa banda não é mostrada no espectro UV-Vis^[77].

Crabtree e Rice^[92] observaram através das análises por UV-Vis que a geometria de coordenação resultante da interação do cobalto com o Versatic 10 depende do pH de extração (Figura 13), uma vez que os resultados obtidos pelos autores mostram que em um pH de 7.0 o complexo formado possui uma coordenação octaédrica. No entanto, em valores de pH acima de 8.5, este complexo apresenta uma coordenação tetraédrica.

Figura 13 - Espectro de UV-Vis do cobalto-Versatic 10 em diferentes valores de pH^[92].

1.5.2 Análise dos complexos através de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

O uso da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma das principais técnicas analíticas disponíveis para o estudo dos sistemas de extração. Esta técnica pode ajudar na obtenção de informação sobre as espécies que se formam na fase orgânica, pois fornece informação que permite um melhor entendimento da interação entre o extratante e as espécies metálicas^[55].

No caso dos extratantes organofosforados, o entendimento das bandas fosforil nos ácidos fosfórico, fosfônico e fosfínico permite entender a interação entre as moléculas de extratante e sua associação com moléculas metálicas. A ligação (P=O) é a responsável pela associação do cátion metálico com a molécula de extratante, uma vez que o oxigênio presente na ligação fosforil (próton receptor) se liga ao íon (níquel, cobalto entre outros) e, portanto, a elevada polaridade desta ligação é fortemente afetada quando ocorre esta interação.

Os prótons doadores mais comuns em moléculas orgânicas são: hidroxila, carboxila, aminas ou grupos amida. Os prótons aceitadores são os átomos de

oxigênio, nitrogênio e halogêneos; grupos insaturados como ligação C=C também podem agir como prótons aceitadores^[55].

Através do estudo do comportamento das ligações pela técnica de espectroscopia de infravermelho, pode ser obtida informação importante sobre a estequiometria dos complexos metal-extratante. E é por isso que esta técnica tem sido utilizada para o estudo dos complexos organometálicos^[84,85,86].

Os espectros FT-IR para o D2EHPA e Cyanex 272 puros têm sido analisados, mostrando bandas vibracionais características, por exemplo, as bandas P=O, P-O-C ou P-O-H e -OH, são similares para os dois extratantes, no entanto, estas bandas são mais intensas para o D2EHPA do que para o Cyanex 272. Estas bandas são identificadas em 1230, 1034 e 1690 cm^{-1} , respectivamente ^[55,84,86].

Sato e Nakamura^[82] estudaram a formação dos complexos de cobalto, níquel e cobre formados durante a etapa de extração com D2EHPA. Estes complexos foram analisados utilizando a técnica de espectroscopia infravermelho.

Os espectros FT-IR são mostrados na Figura 14, na qual é possível observar as bandas associadas às ligações dos metais divalentes com o extratante. No espectro do D2EHPA, é possível observar uma banda de absorção de P-O em 1230 cm^{-1} , uma banda de estiramento OH em 2680 e 2350 cm^{-1} , bandas que são atribuídas à ligação de hidrogênio no dímero; e a banda de estiramento [P-O]-H em 1030 cm^{-1} .

Nos espectros dos complexos metal-D2EHPA, a Figura 14 mostra que a banda P-O (1230 cm^{-1}) é deslocada para frequências menores para os três metais estudados (cobalto, níquel e cobre). Além disso, uma banda de absorção em 1210 cm^{-1} aparece na forma de um ombro. Confirmando através desses dados que a extração de cobalto e níquel divalente através do mecanismo de troca catiônica são ligados aos átomos de oxigênio do grupo fosforil^[82].

Figura 14 - Espectro FT-IR do D2EHPA e dos complexos dos metais divalentes (A) Co-D2EHPA, (B) Ni-D2EHPA e (C) Cu-D2EHPA^[82].

Darvishi *et al*^[86] reportou um estudo de extração de níquel utilizando D2EHPA e Cyanex 272 como extratantes. Os espectros de FT-IR são apresentados na Figura 15, nos quais observou-se que a interação níquel-extratantes afetou a banda vibracional 1230 e 1690 cm^{-1} correspondente às ligações P=O e -OH do D2EHPA, uma vez que foi observado um incremento na transmitância dessas duas bandas. Por outro lado, o espectro do Cyanex 272 apesar de ter sido em um valor de pH maior (7,0), não foi observada uma variação vibracional. Deste modo, os autores sugerem que até pH 5,0, o único extratante que participa na extração do íon metálico é o D2EHPA, e em $\text{pH} > 5,0$ ambos os extratantes D2EHPA e Cyanex 272 participam da troca de H^+ pelos cátions metálicos.

Figura 15 - Espectro FT-IR (a) D2EHPA puro e D2EHPA-Ni em pH 4,0, (b) Cyanex 272 puro e Cyanex 272-Ni em pH 7,0^[86].

Um estudo utilizando Versatic 10 foi realizado por Mendoza^[87], no qual foi utilizada a técnica de FT-IR para estudar sua interação com o níquel. Na Figura 16(a), é mostrado o espectro do Versatic 10, no qual podem ser observadas as bandas características dos ácidos carboxílicos, o pico em 1699 cm^{-1} corresponde à vibração C=O, em 1458 cm^{-1} o pico de OH e um pico fraco em 1170 cm^{-1} atribuído à ligação C-O.

(a)

(b)

Figura 16 - Espectro FT-IR de Versatic 10 33% (v/v) diluído em querosene (a) e do complexo Ni-Versatic 10 (b)^[87].

A Figura 16(b) apresenta o espectro FT-IR de Versatic 10-níquel, no qual se observa a presença de dois picos diferentes em 1598 e 1463 cm^{-1} . O autor atribui estes picos à formação de carboxilato de níquel e à vibração do grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$ respectivamente^[87].

O ácido carboxílico pode estar presente na fase orgânica na forma de um monômero, um dímero ou ácido de solvatação, no espectro infravermelho a

vibração do grupo carbonila (C=O) gera uma banda forte na faixa entre 1800-1740 cm^{-1} quando o ácido se encontra na forma de monômero, por outro lado, quando este ácido se encontra na forma de dímero a banda da ligação C=O se localiza entre 1720-1680 cm^{-1} ^[88]. Quando as moléculas de ácido carboxílico solvatam um complexo, a ligação de hidrogênio do grupo OH é mais forte do que na forma dimérica^[88], assim, a ligação C=O é mais fraca e pode ser observada em frequências menores (1675 cm^{-1}) quando comparado com o dímero^[89].

As moléculas de ácido carboxílico podem-se ligar ao íon metálico das seguintes formas:

Figura 17 - Formas de ligação de extratante e o íon metálico^[90].

Onde a estrutura I contém moléculas metálicas livres, a estrutura II corresponde a uma coordenação monodentada, a estrutura III corresponde a um quelato bidentado e a estrutura IV é associada a uma ponte bidentada (bridging).

Palacio et al.^[91] estudaram os complexos de carboxilato de zinco, ferro e níquel utilizando o Versatic 10 como complexante através da técnica de espectroscopia infravermelho. O espectro de infravermelho da solução Versatic 10 e níquel é mostrado na Figura 18, através do qual se observam dois picos intensos, os quais estão localizados em frequências de 1665 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} na solução que está mais concentrada. Por outro lado, Crabtree e Rice^[92] atribuem a banda localizada na frequência de 1675 cm^{-1} à ligação do íon metálico (cobalto) ao oxigênio do grupo carbonila, formando assim uma coordenação quelato bidentado. Além disso, a banda localizada em 1595 cm^{-1} é atribuída à formação do complexo com coordenação monodentada^[93].

Figura 18 – Espectro infravermelho de uma solução Ni-Versatic em diferentes concentrações. Versatic: 0,1732 mol e níquel: (1) 0,002 mol, (2) 0,004 mol, (3) 0,008 mol, (4) 0,0325 mol^[91].

1.6 ANÁLISE DA NATUREZA DAS ESPÉCIES EXTRAÍDAS.

O estudo da natureza das espécies extraídas envolvendo principalmente níquel, cobalto e cobre, tem sido reportado para os extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e Versatic 10.

Este estudo é conduzido com o intuito de determinar a natureza dos complexos formados na etapa de extração, e identificar o número de moléculas envolvidas na formação do complexo organometálico.

O método mais reportado na literatura^[10,11,19] para o estudo da natureza das espécies organometálicas formadas pela interação metal-extratante é o método da análise da inclinação, o qual relaciona o Log D em função do Log da concentração do extratante. No entanto, o método da variação contínua (método de Job) também tem sido estudado para este fim.

1.6.1. Método da análise da inclinação

A maneira mais utilizada para estudar a estequiometria das espécies extraídas tem sido através da análise da inclinação, sendo que esta análise é

realizada a partir do gráfico de Log-D em função do Log-[RH] (concentração do extratante) mantendo constante o valor de pH [11,19,58,94]. Vale a pena salientar que o gráfico do Log-D em função do Log-(RH) tem um comportamento linear, sendo que, a inclinação (n) da reta representa o número de moléculas do extratante que estão envolvidas na extração de uma molécula metálica.

Os extratantes Cyanex 272 e D2EHPA na sua forma ácida se encontram na forma dimérica^[11] em solventes alifáticos, assim, a extração de metais divalentes Me^{2+} com extratantes ácidos organofosforados dimerizados (H_2A_2) podem ser descritos através da equação 6^[10]. Através da curva log D - n log [H_2A_2] em função do pH para a extração de cobalto com ácido fosfônico foi encontrado um valor de 2 para a inclinação da reta, portanto, utilizando a equação 6, a extração de cobalto pode ser representada por^[10]:

No caso da extração de níquel utilizando o mesmo extratante, foi observado um valor de 3 na inclinação, desse modo, a equação estequiométrica para a extração de níquel é apresentada por:

O autor ^[10] reportou que o número de moléculas de extratante envolvidas na extração depende da concentração do extratante. De fato, este efeito se deve ao aumento do número de moléculas de extratante livres (H_2A_2), as quais serão ligadas ao níquel e como resultado disso, um aumento do número de íons metálicos extraídos. Desta maneira, pode-se considerar que a composição do complexo de níquel pode mudar dependendo da concentração do extratante.

Preston^[10] relata que, com o aumento de moléculas de H_2A_2 , o complexo organometálico sofre um processo de desidratação em detrimento do aumento das moléculas de extratante envolvidas na formação do complexo. As estequiometrias dos complexos de níquel descritos pelo autor podem ser observadas a seguir:

De maneira geral, o complexo de níquel com o ácido fosfínico pode ser representado através da seguinte maneira^[10]:

Finalmente, Preston^[10] indica que a interação de aditivos da fase orgânica com o complexo de níquel pode ocorrer de duas maneiras, através da substituição das moléculas tanto do extratante como das moléculas de água. Porém, o complexo de cobalto somente pode interagir através da transformação de estrutura tetraédrica para octaédrica ^[8,9,10]. A representação da estrutura química destes complexos é apresentada na Figura 19^[10].

Figura 19 - Complexo de níquel (a) e cobalto (b) com um ácido organofosforado e possíveis interações ^[10].

Um estudo dos complexos de Co, Ni e Cu com ácido fosfórico D2EHPA foi realizado por Sato e Nakamura^[82], no qual os autores, através de um estudo dos pesos moleculares dos complexos, sugeriram que o complexo formado por Co-D2EHPA apresenta uma forma monomérica, e o Cu-D2EHPA e Ni-D2EHPA formam um complexo trimérico. Da mesma maneira, os autores estudaram o teor de água nos complexos sugerindo que os complexos formados com Co e Ni contêm duas moléculas de água^[82]. Este estudo confirma os resultados encontrados por Preston^[10]. A partir dos dados obtidos pelos autores, eles propuseram a estrutura para os complexos formados pelos cátions divalentes de cobalto, níquel e cobre com D2EHPA (Figura 20).

Figura 20 – Complexos formados por cobalto, níquel e cobre com D2EHPA^[82].

A natureza dos complexos formados pela interação de níquel e cobalto com Cyanex 272 tem sido estudada^[11,86,94]. Os resultados obtidos confirmaram a mudança do cobalto de uma coordenação octaédrica para tetraédrica ($Co(HA_2)_2$) e

a coordenação octaédrica do níquel $\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{HA})_2$. Nas concentrações estudadas foi proposto que a sexta posição de coordenação do Ni se mantém hidratada $\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{H}_2\text{A}_2)(\text{H}_2\text{O})^{[11]}$. O complexo de Cu-Cyanex 272 foi encontrado como sendo $\text{Cu}(\text{HA}_2)_2$, atribuindo-lhe a configuração quadrado planar.

Tsakiridis e Agatzini^[7] realizaram um estudo com o intuito de conhecer os complexos formados com os cátions níquel e cobalto, envolvendo o uso do ácido carboxílico Versatic 10. Através da técnica de análises da inclinação, foram propostos que, para a extração de níquel e cobalto, são necessárias 2 e 3 moléculas de Versatic 10 para a formação do complexo. De maneira similar, Sinha *et al*^[95] encontrou a associação de 2 moléculas de Versatic 10 na extração de cobre.

A comparação da extração de íons metálicos através de diferentes ácidos carboxílicos como Versatic 10, ácido naftenico, 2-bromodecanoico e ácido 3,5-diisopropilsalicílico em xileno foi realizado por Preston^[81]. O autor encontrou que a seletividade de extração com estes ácidos carboxílicos está ligada ao tamanho dos cátions estudados. O Versatic 10, por exemplo, mostrou uma tendência por aumentar a extração de cátions de raios iônicos menores ($\text{Ca} > \text{Ba}; \text{Zn} > \text{Cd}; \text{Cu} > \text{Pb}$). Este comportamento parece refletir a importância da formação de complexos de carboxilatos metálicos, os quais são solvatados por moléculas de ácido carboxílico indissociada. Assim, é de se esperar que o número de ânions de carboxilato necessário para a formação do complexo neutro é menor do que o número máximo de coordenação do cátion metálico.

A estabilidade dos complexos extraídos por solvatação será favorecida pelo pequeno volume estérico do ácido solvatante, pelo grande tamanho do cátion extraído e pela natureza melhorada do receptor de elétron de carboxilato, que incentiva a doação de elétrons das moléculas solvantes neutras ^[81].

A reação de extração de metais divalentes (Me^{2+}), quando é utilizada uma mistura de ácidos organofosforados pode ser representada segundo a equação 9^[86].

Onde R e R' representa a concentração dos extratantes, dos grupos ácidos fosfórico e fosfínico respectivamente.

Darvishi *et al* ^[86] estudaram a mistura de D2EHPA com Cyanex 302 e através das análises da inclinação encontraram o coeficiente estequiométrico (Equação 9) para o níquel e cobalto. O coeficiente encontrado foi de 4 e 5 para o cobalto e níquel respectivamente, e 4 para ambos o níquel e o cobalto quando a mistura D2EHPA (0,3M) e Cyanex 272 (0,3M) foi estudada.

Como as moléculas de Versatic 10 podem estar presentes na forma de dímero e/ou de monômero, portanto, Crabtree e Rice^[92] formularam uma possível estrutura para os complexos formados na interação do cobalto e o Versatic 10, como mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Complexo de um carboxilato de cobalto (a) dimérico e (b) monomérico^[92].

1.6.2. Método da variação contínua (Método de job)

Este método espectrofotométrico é utilizado para elucidar a composição de íons complexos em solução. Visa o estudo da estequiometria de complexos formados através da interação de duas espécies. No entanto, na química organometálica não há sido utilizado amplamente na determinação do número de moléculas de ligante (extratante) envolvidas na formação do complexo na etapa de extração por solventes. Na utilização deste método, a concentração total dos constituintes do complexo (X_{ab}) (concentração da fase aquosa (X_a) e orgânica

(X_b) é mantida constante (1mol/L), enquanto as concentrações individuais dos constituintes (X_a e X_b) são variadas entre 0 e 1^[96]. A absorbância das soluções é plotada em função da fração molar do íon metálico ou do ligando. Por outro lado, para determinar o comprimento de onda no qual é medida a absorbância do complexo, é realizado um espectro de absorção, e assim, o máximo valor de absorbância é tomado como referência. Medidas de absorbância fora do comprimento de onda ótimo poderão não exibir mudanças significativas no valor da absorbância^[77] e, como resultado disso o resultado obtido não seja confiável.

A representação do método de Job é realizado a partir da curva obtida da medição da variável dependente no eixo y (absorbância UV-Vis do complexo) em função da concentração de um dos constituintes do complexo formado onde $X_a=1-X_b$ ou vice-versa como mostrado na Figura 22 ^[96].

Figura 22 - Representação gráfica do método de Job para um complexo com estequiometria 1:1 na fração de A (X_a) de 0,5 (a), e estequiometria 2:1 na fração de A (X_a) de 0,33 (b)^[96]

O método da variação contínua de Job tem sido empregado no estudo da caracterização de complexos orgânicos para determinação da relação entre os constituintes do complexo^[97,98,99].

Voorde^[77] estudou através do método de Job a natureza das espécies extraídas. Esta pesquisa estuda a extração de níquel (II), cobalto (II), cobre (II) e

ferro (II) utilizando vários extratantes, como são D2EHPA, Cyanex 272, Cyanex 302, Cyanex 301 e LIX 860-I^[77].

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de absorvância em função da concentração dos íons metálicos. Segundo estes dados^[77] quando o D2EHPA é utilizado como extratante, duas moléculas de extratante são envolvidas na extração de níquel, cobalto e cobre. Já no caso do ferro, estes pesquisadores encontraram que somente uma molécula de extratante é envolvida na extração deste íon metálico.

Figura 23 – Aplicação do método da variação contínua para os complexos de níquel (II) [$\lambda=401$ nm], cobalto (II) [$\lambda=626$ nm], cobre (II) [$\lambda=866$ nm] e para o ferro (III) [$\lambda=544$ nm] (a) com D2EHPA e (b) com Cyanex 272^[76]. Esta curva foi realizada plotando a absorvância em função da concentração do íon metálico.

Por outro lado, na extração do níquel, cobalto, cobre e ferro utilizando o Cyanex 272 como extratante, foi observado que duas moléculas estão envolvidas no processo de complexação do cobalto e do cobre, enquanto que, na complexação do ferro somente uma molécula participa do processo. Não foi reportada a estequiometria do complexo de níquel:Cyanex 272, uma vez que, segundo o autor no pH estudado (4,8) não foi possível obter diferenças significativas na absorvância^[77], devido ao baixo poder de extração de níquel por parte do Cyanex 272 nesse valor de pH.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a natureza dos complexos organometálicos formados na etapa de extração por solventes de níquel e cobalto, bem como dos diversos metais presentes na solução aquosa produzida na lixiviação de minério lateríticos de níquel, utilizando os extratantes ácidos Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 tanto individualmente como suas misturas.

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Avaliar a capacidade extrativa e seletiva das diferentes misturas de extratantes aplicados à separação e purificação de níquel e cobalto, a partir de um licor sintético de lixiviação.
- Estudar as principais variáveis operacionais de extração que influenciam o processo de extração por solventes, como pH, temperatura e concentração dos extratantes.
- Caracterizar e determinar a natureza dos complexos formados na fase orgânica na interação metal-extratante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho apresenta um estudo dos complexos organometálicos formados na interação dos íons metálicos níquel, cobalto, manganês, cobre, magnésio e cálcio com os extratantes orgânicos Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10 bem como suas misturas. Estes complexos foram formados durante a primeira etapa da técnica de extração por solventes.

Os extratantes mencionados acima foram escolhidos principalmente por se tratarem de extratantes de troca catiônica que apresentam seletividade pelos íons metálicos de interesse, além de, historicamente, terem sido utilizados na extração e separação de níquel e cobalto.

Para uma melhor compreensão, este trabalho foi dividido em duas etapas principais como pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 - Metodologia adotada para o estudo dos complexos de coordenação formados durante a etapa de extração na separação de níquel e cobalto.

Na primeira etapa, foi avaliada a capacidade extrativa dos sistemas orgânicos objeto de estudo, tanto individualmente como suas misturas (Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10, [Versatic 10-Cyanex 272], [Versatic 10-D2EHPA] e [Cyanex 272-D2EHPA]). No caso das misturas, foram utilizadas três relações de volume (15%-5%, 10%-10% e 5%-15%), em todos os casos, a concentração total do extratante foi mantida fixa em 20% (v/v).

A concentração de 20% (v/v) de extratante foi escolhida com base num estudo anterior, onde foi avaliada a concentração do extratante, verificando que um aumento de 20% para 30% (v/v) de extratante não representou aumento significativo nas porcentagens de extração^[100]. O extratante foi diluído em querosene, para melhorar o contato entre a fase aquosa e orgânica e assim, promover a transferência do íon metálico para a fase orgânica.

Com as misturas dos extratantes que apresentaram o melhor desempenho em função da separação de níquel e cobalto, foi realizada a avaliação da influência da temperatura, uma vez que este é um dos principais parâmetros que influencia este processo.

Posteriormente, foram preparadas soluções monoelementares na mesma concentração da fase aquosa inicial (Tabela 6). Com estas soluções, ensaios de extração foram realizados com o intuito da realização do estudo dos complexos de coordenação formados na interação metal-extratante.

Foi realizado, também, o método da inclinação para determinação do número de moléculas de extratante envolvidas na formação do complexo, como parte do estudo da natureza das espécies extraídas.

Já na segunda etapa, foi realizado o estudo dos complexos de coordenação formados na etapa de extração. Este estudo foi realizado a partir dos ensaios realizados com as soluções monoelementares.

Nesta etapa, foram realizadas as análises espectroscópicas das fases orgânicas carregadas obtidas nos ensaios de extração. Foram utilizadas as técnicas de espectrofotometria Ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e termogravimetria (TGA) para caracterizar os complexos organometálicos formados na extração de cada íon

metálico, e assim, elucidar a estrutura química dos complexos de coordenação formados.

3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS E ORGÂNICAS

3.1.1 Fase aquosa

Para a execução deste trabalho, foram preparadas uma fase aquosa multielementar e fases aquosas monoelementares.

A fase aquosa multielementar utilizada neste trabalho corresponde a uma solução sintética com concentrações similares a um licor de lixiviação sulfúrica de minério laterítico de níquel. Esta solução foi preparada através da dissolução de sais de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), e sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em uma solução de ácido sulfúrico com pH de 1, mantida sob agitação durante oito horas para garantir a dissolução dos sais metálicos, devido à sua elevada concentração. A composição química da fase aquosa utilizada neste estudo é apresentada na Tabela 6.

As fases aquosas monoelementares correspondem a soluções sintéticas preparadas com cada elemento de maneira individual, na mesma concentração apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química da fase aquosa analisada em Espectroscopia de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX).

Elemento	Concentração (mol/L)	Concentração (g/L)
Ni	1,500	88,00
Co	0,050	2,95
Mn	0,010	0,55
Mg	0,125	3,03
Cu	0,004	0,25
Ca	0,012	0,50
SO_4^{2-}	1,209	116,16

3.1.2 Fase orgânica

A fase orgânica corresponde a uma mistura de um extratante orgânico e um diluente, sendo que, para este estudo, foi utilizado querosene comercial como diluente. Os extratantes utilizados para a realização dos ensaios de extração por solventes foram: Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10, assim como misturas destes extratantes com as relações em volume apresentadas na Tabela 7. Todos os extratantes foram diluídos em querosene de grau analítico (P.A.)

Tabela 7 - Composição da fase orgânica.

Versatic 10 (% v/v)	Cyanex 272 (% v/v)	D2EHPA (% v/v)	Querosene P.A. (% v/v)
20	-	-	80
-	20	-	
-	-	20	
15	5	-	
10	10	-	
5	15	-	
15	-	5	
10	-	10	
5	-	15	
-	15	5	
-	10	10	
-	5	15	

3.1.3 Análises químicas

A concentração dos metais presentes nas soluções aquosas foi determinada através de Espectroscopia de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX) PANalytical, modelo epsilon3-XL. A concentração dos metais na solução orgânica, ou seja, a fração de metal que foi extraído, foi determinada por balanço de massa, a qual foi realizada através da diferença analítica entre as concentrações inicial e final da fase aquosa.

3.2 ETAPA 1 – ESTUDO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Os ensaios de extração por solventes permitiram definir o sistema de misturas de extratantes mais promissor na extração e separação de níquel e cobalto. Os sistemas estudados foram as misturas Cyanex 272/D2EHPA, Cyanex 272/Versatic 10 e D2EHPA/Versatic 10. As condições utilizadas nos ensaios de extração foram as seguintes: Relação de volume entre a fase aquosa e orgânica unitária ($A:O=1$). Temperatura de 50°C, este valor foi estabelecido com referência ao processo industrial de purificação de licores de níquel por extração por solventes. Tempo de contato de 20 minutos, pois o equilíbrio de transferência de massa para sistemas de extração por solventes é normalmente alcançado em tempo inferior a 5 minutos, conforme constatado na literatura^[67,69,84,101] e os valores de pH estudados na faixa de 1 até 6 com intervalo de 1 e tolerância de $\pm 0,1$, o limite de pH 6 deveu-se à ocorrência de precipitados acima deste pH. O ajuste do pH da fase aquosa foi realizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5 e 2 mol/L. Este ajuste foi realizado antes do contato das fases aquosa e orgânica, tendo ocorrido ao longo do ensaio até atingir o equilíbrio, ou seja, até que o pH estabelecido não mudasse mais.

3.2.1 Ensaios de extração com a solução multielementar

Os ensaios de extração realizados a partir de uma solução multielementar (contendo níquel, cobalto, manganês, cobre, magnésio e cálcio) foram realizados com os extratantes individuais Cyanex 272, Versatic 10 e D2EHPA, com concentração de 20% (v/v) e diluídos em querosene como apresentado na tabela 8, bem como com as misturas dos extratantes utilizados (Tabela 9).

Com relação às misturas de extratantes utilizadas na realização de este estudo, foi adotada a seguinte nomenclatura:

Na mistura **Cyanex 272-Versatic 10**: [Cyanex 272 (15% v/v)+Versatic 10 (5% v/v)] foi adotado [Cy15-Ve5], [Cyanex 272 (10% v/v)+Versatic 10 (10% v/v)]

corresponde a [Cy10-Ve10], [Cyanex 272 (5% v/v)+Versatic 10 (15% v/v)] foi adotado [Cy5-Ve15].

Na mistura **D2EHPA-Versatic 10**: [D2EHPA (15% v/v) +Versatic 10 (5% v/v) corresponde a [DH15-Ve5], [D2EHPA (10% v/v) +Versatic 10 (10% v/v) corresponde a [DH10-Ve10], e a mistura [D2EHPA (5% v/v) +Versatic 10 (15% v/v) corresponde a [DH5-Ve15].

E por fim, na mistura **Cyanex 272-D2EHPA** foi adotada a seguinte nomenclatura: na mistura contendo [Cyanex 272 (15% v/v)+D2EHPA (5% v/v)] corresponde a [Cy15-DH5], [Cyanex 272 (10% v/v)+D2EHPA (10% v/v)] corresponde a [Cy10-DH10] e finalmente, a mistura [Cyanex 272 (5% v/v)+D2EHPA (15% v/v)] corresponde a [Cy5-DH15].

Tabela 8 – Resumo dos ensaios de extração realizados com a solução multielementar com os extratantes individuais.

Fase Orgânica	Fase aquosa	pH do ensaio
Cyanex 272	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0
		3,0
		4,0
		5,0
		6,0
Versatic 10	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0
		3,0
		4,0
		5,0
		6,0
D2EHPA	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0
		3,0
		4,0
		5,0
		6,0

Tabela 9 – Resumo dos ensaios de extração realizados com a solução multielementar com as misturas de extratantes.

Fase Orgânica	Fase aquosa	pH do ensaio	Fase Orgânica	Fase aquosa	pH do ensaio
Cy15-Ve5	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0	DH15-Ve5	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0			2,0
		3,0			3,0
		4,0			4,0
		5,0			5,0
		6,0			6,0
Cy10-Ve10	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0	DH10-Ve10	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0			2,0
		3,0			3,0
		4,0			4,0
		5,0			5,0
		6,0			6,0
Cy15-Ve15	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0	DH15-Ve15	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0			2,0
		3,0			3,0
		4,0			4,0
		5,0			5,0
		6,0			6,0

(a)

(b)

Fase Orgânica	Fase aquosa	pH do ensaio
Cy15-DH5	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0
		3,0
		4,0
		5,0
		6,0
Cy10-DH10	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0
		3,0
		4,0
		5,0
		6,0
Cy15-Ve15	Solução multielementar (Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca)	1,0
		2,0
		3,0
		4,0
		5,0
		6,0

(c)

3.2.1.1 Metodologia dos ensaios de extração por solventes

Foram tomados 50 ml da fase aquosa e 50 ml da fase orgânica, colocados em béqueres separados e aquecidos em chapa aquecedora até atingir uma temperatura de 50°C. O pH da fase aquosa foi ajustado pela adição de NaOH até atingir o valor de pH predeterminado para cada ensaio (1; 2; 3; 4; 5; e 6). Quando as fases aquosa e orgânica atingiram a temperatura estabelecida e adicionalmente o pH da fase aquosa foi ajustado, a fase orgânica foi adicionada à fase aquosa e foram mantidas em contato durante 20 minutos, cronometrados a partir do início do contato, sendo importante a correção do pH durante esse tempo, para mantê-lo no valor de pH desejado e garantir que o equilíbrio entre as fases fosse atingido. Tomou-se o cuidado indispensável de manter a mistura em agitação magnética contínua, a fim de permitir um bom contato, uma vez que estas fases são imiscíveis.

Após os 20 minutos do contato, a agitação foi desligada, e a mistura foi colocada em um funil de separação e deixada em repouso por aproximadamente 5 minutos, para se obter a separação das duas fases. Em seguida, a fase aquosa foi filtrada e coletada, a interface foi descartada para evitar contaminação e, finalmente, foi coletada a fase orgânica.

A fase aquosa foi enviada para análises químicas para determinar a concentração de metal que foi extraído. Para isso, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), o que permitiu determinar a porcentagem de extração.

O valor de pH de cada ensaio foi monitorado e ajustado, pois os extratantes utilizados no estudo são ácidos, e estes sistemas são fortemente influenciados pelo pH. Para isto, foi utilizado um pHmetro digital da marca logen modelo LS300-HH com eletrodo para solventes.

Na Figura 25 é apresentada, de maneira esquemática, a sequência adotada na etapa de extração em escala laboratorial.

O procedimento de extração descrito neste item foi adotado para todos os ensaios de extração, tanto utilizando a solução multielementar quanto as soluções monoelementares.

Figura 25 - Montagem da aparelhagem utilizada nos ensaios de extração em escala laboratorial.

3.2.2 Estudo de extração com as soluções monoelementares

As fases orgânicas utilizadas nestes ensaios compreendiam tanto os extratantes individuais como suas misturas (Tabela 10), as quais foram escolhidas através dos resultados obtidos dos ensaios com a solução multielementar, ou seja, somente foram utilizadas as misturas de extratantes que melhores comportamentos apresentaram em função da separação de níquel e cobalto. Enquanto as fases aquosas compreendiam as soluções que contém os íons metálicos individualmente (monoelementares).

Estes ensaios de extração foram realizados seguindo o procedimento adotado no item 3.2.1.1.

Tabela 10. Resumo dos ensaios realizados no estudo de seletividade com as soluções monoelementares.

Fase Orgânica	Fase aquosa	pH do ensaio	Fase Orgânica	Fase aquosa	pH do ensaio
Cyanex 272	Níquel	1,0 até 6,0	Mistura 1	Níquel	1,0 até 6,0
	Cobalto			Cobalto	
	Manganês			Manganês	
	Magnésio			Magnésio	
	Cobre			Cobre	
	Cálcio			Cálcio	
Versatic 10	Níquel	1,0 até 6,0	Mistura 2	Níquel	1,0 até 6,0
	Cobalto			Cobalto	
	Manganês			Manganês	
	Magnésio			Magnésio	
	Cobre			Cobre	
	Cálcio			Cálcio	
D2EHPA	Níquel	1,0 até 6,0			
	Cobalto				
	Manganês				
	Magnésio				
	Cobre				
	Cálcio				

3.3 ETAPA 2 - ESTUDO DOS COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO FORMADOS NA ETAPA DE EXTRAÇÃO (INTERAÇÃO METAL-EXTRATANTE)

As fases orgânicas dos sistemas sob investigação foram analisadas por Espectrofotometria Ultravioleta-visível (UV-Vis), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), e termogravimetria (TGA). Estas metodologias analíticas permitem a identificação das ligações entre as espécies presentes na fase orgânica e as alterações ocorridas quando estes se ligam aos metais.

3.3.1. Método da análise da inclinação

Para a determinação das moléculas que participam da complexação dos cátions metálicos, foram utilizadas soluções aquosas monoelementares de níquel e cobalto. Os ensaios de extração por solventes foram realizados fixando os seguintes parâmetros: temperatura do ensaio: 50°C, relação volumétrica das fases aquosa:orgânica: A:O=1, tempo de contato: 15 minutos, concentração do extratante: 5, 10, 15, 20 e 30 (%v/v) e pH de extração de cobalto e níquel, 5,0 e 6,0, respectivamente. Para a realização dos ensaios de extração na análise da inclinação, foi utilizado o mesmo procedimento realizado nos ensaios de extração por solventes (item 3.2.1.1). Análises químicas (EDX) das fases aquosas antes e após a extração do íon metálico foram realizadas com o intuito de quantificar o teor do elemento extraído. Com os dados obtidos nas análises químicas, os valores dos coeficientes de distribuição de cada metal (D_{Co} e D_{Ni}) foram calculados.

3.3.2. Método da variação contínua (método de Job)

A determinação do coeficiente estequiométrico do níquel e cobalto com diferentes fases orgânicas (Cyanex 272, Versatic 10, D2EHPA, Cy15-Ve5 e Cy10-Dh10) foi determinado a partir do método da variação contínua. Para a realização dos ensaios, foram preparados conjuntos de soluções aquosas e orgânicas em diferentes concentrações, de modo a se obter, durante o contato, um teor de metal+extratante constante (1 mol/L), como pode ser observado na Tabela 11. Os ensaios de extração foram realizados em um pH de 5,0 para o cobalto e 6,2 para o níquel com todas as fases orgânicas estudadas. Além disso, o ajuste do pH foi realizado com uma solução de hidróxido de sódio 5 mol/L.

Tabela 11 – Concentração das fases aquosa e orgânica utilizadas para determinação do coeficiente estequiométrico através do método da variação contínua.

Concentração do íon metálico na fase aquosa (mol/L)	Concentração do extratante na fase orgânica (mol/L)
0,2	0,8
0,4	0,6
0,5	0,5
0,6	0,4
0,8	0,2

O procedimento experimental dos ensaios de extração foi realizado seguindo a metodologia descrita nos ensaios de extração por solventes (Item 3.2.1.1)

Depois da realização dos ensaios de extração, a absorvância do complexo formado foi determinada utilizando o espectrofotômetro ultravioleta-visível. O comprimento de onda utilizado nas medições da absorvância foi determinado a partir do espectro de absorvância realizado nos complexos em um comprimento de onda variando de 400nm até 700nm.

Posteriormente foi plotada a absorvância medida na fase orgânica em função da concentração do metal na fase aquosa, obtendo uma parábola côncava para abaixo. O coeficiente estequiométrico corresponde à relação entre a concentração da fase aquosa e a concentração da fase orgânica no ponto máximo da parábola.

3.3.3 Caracterização dos complexos

3.3.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Esta técnica foi utilizada para determinar o número de coordenação do níquel e do cobalto nas diferentes fases orgânicas utilizadas no estudo. As fases orgânicas obtidas após ensaios de extração (extratante carregado) foram

analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (Spectroquant Pharo 300-M). Nas análises dos complexos organometálicos (interação metal-extratante) foram utilizadas como branco as fases orgânicas puras (Cyanex 272, Versatic 10, D2EHPA), e as misturas (Cy15/Ve5 e Cy10/Dh10) sem a presença de metais. No procedimento, foram utilizadas cubetas de vidro de 2,5 ml, os espectros de absorbância foram obtidos fazendo-se a varredura nos comprimentos de onda de 400nm até 700nm.

Figura 26 - Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) localizado no Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

3.3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para avaliar a interação entre as moléculas de cada extratante orgânico, misturas de extratantes e os cátions metálicos. Para a realização destas análises, as fases orgânicas antes e após os ensaios de extração (amostra líquida) foram analisadas no espectroscópio de infravermelho (ATR-IR) (Prestige-21 marca SHIMADZU), na faixa de 800 até 3500cm⁻¹. O equipamento utilizado nas análises é mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Espectroscópio de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) localizado no Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

3.3.3.3 Análises Termogravimétricas (TGA)

As fases orgânicas após a extração (complexo) foram submetidas a uma etapa de evaporação. Para isso, as amostras foram colocadas em chapas aquecedoras a uma temperatura de 80°C durante um período de 24 horas sob agitação mecânica, a fim de obter os complexos sólidos.

Com as amostras sólidas, foram realizadas as análises termogravimétricas. O equipamento utilizado foi a termo-balança STA 449F1, marca NETZSCH, os parâmetros utilizados foram: atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C por minuto, até uma temperatura de 1000°C. Foram utilizados cadinhos de alumina.

4. RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de extração por solventes com os extratantes Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 individuais, bem como suas misturas, assim como os resultados da influência da temperatura na extração dos íons metálicos presentes na fase aquosa.

Do mesmo modo, são reportados os resultados da determinação do número de moléculas de extratante que participa na extração de níquel e cobalto, através do método da inclinação e da variação contínua (método de Job). Além disso, são apresentados os resultados obtidos no estudo dos complexos formados pela interação metal-extratante, realizados a partir dos ensaios de extração com as fases aquosas monoelementares. Por fim, são apresentados os resultados da caracterização dos complexos a partir do uso das técnicas como espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infravermelho e termogravimetria (TGA), bem como a formulação das estruturas apresentadas pelos diferentes complexos formados.

4.1 ETAPA 1. ESTUDO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

4.1.1 Extração por solventes utilizando a fase aquosa multielementar

Nesta primeira etapa do estudo, foram realizados os ensaios de extração por solventes com os extratantes Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 de maneira individual (Tabela 8) e suas respectivas misturas (Tabela 9).

A Figura 28 mostra as curvas de extração em diferentes valores de pH utilizando o Cyanex 272 (20% v/v) como extratante, diluído em querosene.

Através deste resultado, é possível observar que, por se tratar de um extratante ácido, as porcentagens de extração são fortemente influenciadas pelo pH da fase aquosa. Como é bem sabido as porcentagens de extração aumentam com o aumento do valor do pH. Pode-se evidenciar também que cerca de 90% de cobalto, cobre e manganês podem ser extraídos da fase aquosa em um pH de 5,0, no entanto, o níquel e o cálcio permaneceram na fase aquosa. Evidenciando

assim, a seletividade do Cyanex 272 na extração de cobalto, cobre e manganês em detrimento do cálcio e do níquel, ou seja, o cobalto, o cobre e o manganês são extraídos em valores de pH menores quando comparados com o níquel e o cálcio, o que favorece a separação dos elementos de interesse (níquel e cobalto), confirmando dados da literatura^[11,12,75]. Um fato importante de se destacar é o efeito *crowding out* que apresenta o cálcio possivelmente pela competição do Cyanex 272 com outra espécie com a qual possui maior afinidade e que está em maior teor que o cálcio, provavelmente causado pelo níquel ou cobalto em valores de pH acima 4,5, uma vez que, uma troca dos cátions de cálcio pelos de níquel ou cobalto pode ter ocorrido. Este comportamento tem sido reportado na literatura^[74,75].

Figura 28 - Curvas de extração do Cyanex 272 (20% v/v) diluído em querosene em diferentes valores de pH. Temperatura do ensaio 50°C, relação A/O unitária.

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de extração em diferentes valores de pH, utilizando D2EHPA como extratante. Vale a pena ressaltar que este extratante apresenta maior afinidade para o cálcio, cobre e manganês em pH menores ou igual a 3,0. No entanto, as porcentagens de extração para valores de pH até 2,0 é baixa (não ultrapassa 50%). Já para valores de pH maiores que 4,0, além dos três metais citados anteriormente, o magnésio e o cobalto são extraídos

seletivamente pelo D2EHPA, isso mostra que esse extratante tem boa capacidade extrativa para estes elementos. No entanto, a separação de níquel e cobalto é afetada devido ao fato de que na medida que as porcentagens de cobalto aumentam, as porcentagens de níquel também seguem este comportamento, afetando, desta maneira, o fator de separação de estes dois elementos, como pode ser observado na Tabela 12.

Figura 29 - Curvas de extração do D2EHPA (20% v/v) diluído em querosene, em diferentes valores de pH. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.

Já a Figura 30 mostra as curvas de extração em diferentes valores de pH utilizando o Versatic 10 como extratante. Através da qual, é possível destacar a maior afinidade do extratante pelo cobre, em valores de pH a partir de 4,0, atingindo 70% de extração em pH 6,0, esse comportamento foi reportado por Cheng *et al*^[102]. Outro aspecto importante para se destacar está no fato do Versatic 10 não ter uma influência significativa na extração de níquel, cobalto, manganês e magnésio nos valores de pH estudados, uma vez que as porcentagens de extração desses metais até pH 4,0 foi menos de 20%, e em pH 6,0 alcançou um máximo de 28% para o cobalto, manganês, cálcio e magnésio e 40% para o níquel. Contudo, pode-se notar que o Versatic 10 extrai o níquel

preferencialmente ao cobalto^[74,102], apresentando um comportamento diferente ao observado no Cyanex 272 e no D2EHPA.

Figura 30 - Curvas de extração do Versatic 10 (20% v/v) diluído em querosene, em diferentes valores de pH. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.

Na Tabela 12 são apresentados os coeficientes de distribuição (D) e o fator de separação de níquel e cobalto ($\beta_{Co/Ni}$), obtidos a partir da relação do elemento que foi extraído em cada valor de pH com o teor do elemento residual na fase aquosa. A partir destes resultados, foi confirmado que o Cyanex 272 foi o agente extratante que apresentou os maiores fatores de separação de níquel e cobalto.

Tabela 12. Coeficiente de distribuição e fator de separação dos extratantes Cyanex 272, D2EHPA, e Versatic 10 puros.

pH	Cyanex 272			D2EHPA			Versatic 10		
	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$
1,0	0,16	0,04	3,89	0,14	0,10	1,37	0,00	0,00	0,84
2,0	0,46	0,17	2,69	0,21	0,14	1,56	0,01	0,01	0,99
3,0	1,20	0,22	5,46	0,44	0,21	2,14	0,01	0,06	0,25
4,0	2,69	0,23	11,64	1,82	0,30	5,98	0,04	0,10	0,41
5,0	43,20	0,37	116,76	2,85	0,55	5,13	0,07	0,15	0,45
6,0	184,83	0,43	429,83	4,69	0,60	7,77	0,21	0,40	0,53

4.1.2 Estudo de extração das misturas de extratantes

4.1.2.1 Sistema Cyanex 272-Versatic 10

O estudo de extração usando a mistura de Cyanex 272 e Versatic 10 em diferentes relações de volume é apresentado na Figura 31(a), (b) e (c).

Como foi mostrado na Figura 30, o Versatic 10 extrai o cobre em pH's menores comparado com o restante dos metais em solução. Já o Cyanex 272 (Figura 28) mostrou maior afinidade com o cobre, manganês e cobalto, extraíndo-os completamente da solução aquosa em pH igual a 6,0.

Quando as misturas destes dois extratantes são usadas, podemos observar que: na fase orgânica que contém a mistura [Cy5-Ve15] (Figura 31a), as porcentagens de extração obtidas até pH 3,0 não atingiram mais do que 20% para todos os metais estudados, e foi só a partir de pH 3,0, que as porcentagens de extração apresentam um aumento significativo, seguindo a ordem $Cu > Mn > Co > Ca > Ni \approx Mg$. Este resultado evidencia claramente a seletividade na extração do cobre, comportamento observado com o Versatic 10, pois este extratante está em maior proporção na fase aquosa, portanto, o comportamento de extração desse extratante prevalece.

Na Figura 31b, são apresentadas as curvas de extração da mistura [Cy10-Ve10] em valores de pH de 1 até 6. Através dessa figura, é possível observar que, a partir de pH 4, este sistema promove a separação dos metais em dois grupos. Um grupo formado por cobalto, manganês e cobre, que atinge porcentagens de extração superiores a 80% em pH de 6,0, e um segundo grupo formado por níquel, cálcio e magnésio, que apresenta porcentagem de extração menores a 40% no mesmo valor de pH. É importante notar que a seletividade de extração desta mistura ocorre para valores de pH superiores a 4. Provavelmente, este comportamento está relacionado ao aumento da porcentagem de Cyanex 272 e à diminuição da porcentagem de Versatic 10 na mistura, fazendo com que cada extratante aja seletivamente com alguns metais e, como consequência disso, a separação dos metais ocorra em dois grupos.

Analogamente ao caso anterior, a Figura 31c mostra as curvas de extração para o sistema [Cy15–Ve5] em diferentes valores de pH. É importante destacar que, com a utilização desta relação de volume, as curvas de extração do cobalto, manganês e cobre se deslocam para a esquerda quando comparado com os sistemas [Cy5–Ve15] e [Cy10–Ve10], apresentado um ΔpH_{50} de 1,3, 1,0 e 0,5 para o cobalto, manganês e cobre respectivamente.

Pode-se observar que a separação dos elementos com esta mistura de extratantes fica mais evidente e ocorre a partir do pH 3,0.

Da Figura 31c, também se observa que, em pH igual a 4, é possível extrair 60% tanto de manganês quanto de cobre, mostrando assim, que a mistura desses dois extratantes se torna eficaz na extração desses metais. Já no caso do cobalto, a extração se torna significativa em valores de pH superiores a 4,0, com um aumento de 40% para 83% de pH 4,0 para 5,0. Por outro lado, com o aumento da porcentagem de Cyanex 272, o comportamento deste extratante começa a prevalecer no sistema, uma vez que o magnésio começa a ter uma seletividade maior de extração, o que foi mostrado na Figura 28, na qual o Cyanex 272 mostra uma elevada seletividade na extração deste metal.

(b)

(c)

Figura 31 - Curvas de extração do sistema Cyanex 272-Versatic 10 (a) [Cy5-Ve15] (b) [Cy10-Ve10] (c) [Cy15-Ve5], Temperatura 50°C. Relação A/O unitária.

Os resultados indicam a possibilidade de separação parcial de cobre, manganês e cobalto de magnésio, cálcio e níquel em pH 5,0, semelhante ao que foi verificado com Cyanex 272 puro. No entanto, a presença de uma pequena quantidade de Versatic 10 (até 10%) na fase orgânica acentuou essa separação, destacando a extração de cobre, manganês e cobalto sobre o magnésio, cálcio e

o níquel. Os fatores de separação de níquel e cobalto do sistema Cyanex 272/Versatic 10 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Coeficiente de distribuição e fator de separação do sistema Cyanex 272/Versatic 10.

pH	Cy15-V5			Cy10-V10			Cy5-V15		
	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$
1,0	0,00	0,00	0,06	0,01	0,02	0,35	0,00	0,10	0,00
2,0	0,05	0,03	1,79	0,06	0,02	3,77	0,04	0,10	0,40
3,0	0,19	0,04	5,28	0,17	0,05	3,45	0,10	0,15	0,71
4,0	0,64	0,08	8,00	0,32	0,15	2,17	0,25	0,15	1,65
5,0	14,23	0,18	79,05	5,99	0,21	23,81	0,69	0,20	3,53
6,0	39,63	0,33	120,10	18,86	0,32	58,94	2,75	0,83	3,30

A presença de 5% (v/v) de Versatic 10 na fase orgânica diminuiu o $\beta_{Co/Ni}$ quando comparado com o Cyanex 272 puro. Contudo, um aumento foi observado nos fatores de separação do cobre com relação ao níquel ($\beta_{Cu/Ni}$) de 175 e 285 em pH 5,0 e 6,0 respectivamente para o Cyanex 272 puro, para 334,3 e 486,1 com a mistura [Cy15-Ve5]

4.1.2.2 Sistema Cyanex 272-D2EHPA

As curvas de extração do sistema Cyanex 272-D2EHPA são apresentadas na Figura 32. Através destes resultados, pode-se observar que, no caso da mistura [Cy15–DH5] (Figura 32a), a seletividade do Cyanex 272 prevalece sobre o efeito do D2EHPA, uma vez que, em valores de pH superiores a 5,0, a porcentagem de cobre, cobalto e manganês ocorre em valores acima de 90%, comportamento observado no Cyanex 272 (Figura 28).

As curvas de extração do sistema [Cy10-DH10] na Figura 32b exibem um comportamento interessante em função da purificação do níquel. Em valores de pH superiores a 5,0, ocorre a separação do níquel em relação aos outros metais presentes na fase aquosa, alcançando porcentagens de extração de

aproximadamente 55% para o cálcio e magnésio, e mais do 90% para o cobre, manganês e cobalto, com somente 20% de extração de níquel.

Por fim, a Figura 32c exibe o comportamento de extração usando a mistura [Cy5-DH15], o qual é similar ao apresentado pelo sistema [Cy10-DH10], uma vez que ocorre a separação de níquel do manganês, cobalto, magnésio, cálcio e cobre. No entanto, na mistura [Cy5-DH15] a extração de níquel atinge 30% em pH 6,0, e no sistema [Cy10-DH10], atinge aproximadamente 20% de extração de níquel no mesmo pH, este comportamento reflete na diminuição do fator de separação entre o cobalto e o níquel como pode ser observado na Tabela 14, o que por sua vez prejudica a separação destes elementos.

(a)

(b)

(c)

Figura 32 - Curvas de extração do sistema Cyanex 272-D2EHPA (a) [Cy15-DH5] (b) [Cy10-DH10] e (c) [Cy5-DH15]. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.

Considerando os fatores de separação para o cobalto e o níquel ($\beta_{Co/Ni}$), apresentados na Tabela 14, podemos destacar que, conforme dito anteriormente, a mistura que apresentou os maiores valores na separação destes elementos metálicos foi a mistura [Cy10-DH10]. De igual maneira, a partir da figura 31 pode-

se observar que este sistema [Cy10-DH10] apresenta maiores vantagens no que diz respeito à purificação do níquel, uma vez, que em pH 3,8 é alcançado 50% de extração do cálcio, que é o íon metálico que atinge a menor porcentagem de extração.

Tabela 14. Coeficiente de distribuição e fator de separação do sistema Cyanex 272/D2EHPA.

pH	Cy15-DH5			Cy10-DH10			Cy5-DH15		
	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$
1,0	0,04	0,07	0,53	0,02	0,06	0,44	0,02	0,05	0,41
2,0	0,24	0,13	1,80	0,14	0,16	0,91	0,19	0,16	1,18
3,0	0,82	0,14	5,79	0,45	0,18	2,57	0,51	0,22	2,36
4,0	2,26	0,19	11,78	3,50	0,29	11,93	2,20	0,31	7,04
5,0	11,15	0,36	30,64	11,57	0,31	39,98	6,37	0,38	16,85
6,0	28,91	0,53	54,28	24,63	0,35	66,84	8,82	0,49	18,10

4.1.2.3 Sistema D2EHPA-Versatic 10

A Figura 33 exhibe as curvas de extração do sistema D2EHPA-Versatic 10. A partir de estes resultados, pode-se observar que a mistura de extratantes [DH15-Ve5] (Figura 33a) em pH 4,0 apresenta uma discreta separação dos elementos presentes na fase aquosa em dois grupos. Um grupo para cobre, manganês e cálcio, com porcentagens de extração maiores que 80% e outro grupo para o cobalto, magnésio e níquel com porcentagens menores que 50%. Porém, com o aumento do pH para 6,0 todos os elementos atingem mais de 50% de extração. Sendo assim, esta mistura de extratantes não apresenta um comportamento vantajoso na separação de níquel e cobalto, uma vez que todos os elementos são extraídos concomitantemente.

Um comportamento similar é observado para as misturas [DH10-Ve10] e [DH5-Ve15] (Figura 33b e c respectivamente). Através do uso destas misturas de extratantes, o cobalto e o níquel são extraídos conjuntamente, impossibilitando a separação dos elementos de interesse a partir do sistema D2EHPA-Versatic 10, fato comprovado através dos dados apresentados na Tabela 15.

(a)

(b)

Figura 33 - Curvas de extração do sistema D2EHPA-Versatic 10 (a) [DH15-Ve5] (b) [DH10-Ve10] e (c) [DH5-Ve15]. Temperatura do ensaio 50°C. Relação A/O unitária.

A impossibilidade na separação de cobalto e níquel através deste sistema fica mais evidente com os valores dos fatores de separação ($\beta_{Co/Ni}$) mostrados na Tabela 15, sendo que o maior fator é exibido pelo sistema [DH5-Ve15] com um valor de 3,97 em pH 5,0.

Tabela 15. Coeficiente de distribuição e fator de separação do sistema D2EHPA/Versatic 10.

pH	DH15-Ve5			DH10-Ve10			DH5-Ve15		
	D_{Co}	D_{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D_{Co}	D_{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$	D_{Co}	D_{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$
1,0	0,10	0,18	0,55	0,00	0,09	28,20	0,00	0,16	35,30
2,0	0,23	0,35	0,65	0,11	0,21	1,85	0,10	0,31	0,32
3,0	0,63	0,38	1,64	0,41	0,24	0,59	0,34	0,31	1,08
4,0	0,59	0,38	1,55	0,78	0,33	0,42	0,53	0,47	1,13
5,0	1,87	0,47	3,97	0,92	0,41	0,44	0,85	0,53	1,61
6,0	2,95	0,94	3,13	1,09	0,71	0,65	0,99	0,81	1,22

Após as análises comparativas dos sistemas de extratantes utilizados na separação de níquel e cobalto, bem como das impurezas presentes na fase aquosa, tanto nos sistemas individuais como nas misturas de extratantes, foi

observado que um melhor comportamento na extração foi exibido nos sistemas [Cy15-Ve5], e [Cy10-DH10]. No primeiro sistema, foi observada a factibilidade de separação de dois grupos de elementos, em um valor de pH de aproximadamente 4. Neste valor de pH, tem-se como resultado uma solução orgânica carregada (extrato) contendo majoritariamente cobre, manganês e cobalto, e uma solução aquosa (refinado) contendo em maior concentração cálcio, magnésio e níquel.

Já no sistema [Cy10-DH10], a tendência foi a extração seletiva de cobre, manganês e cobalto, em menor proporção magnésio e cálcio e, neste caso, o níquel ficaria na solução aquosa. Portanto, as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10] foram selecionadas para a realização dos ensaios de extração com as soluções aquosas monoelementares, para estudar a competição na fase aquosa e a seletividade na fase orgânica.

4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Nas Figura 34, 35 e 36 são apresentados os resultados da influência da temperatura na extração dos elementos estudados utilizando os extratantes Cyanex 272, Versatic 10 e D2EHPA, respectivamente.

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que, de maneira generalizada, o aumento na temperatura acarreta num aumento nas porcentagens de extração dos elementos estudados.

A influência da temperatura dos elementos estudados utilizando Cyanex 272 foi mais significativa para o cobre, cálcio e cobalto. Já o cobre apresentou um aumento na porcentagem de extração de 80% em valores de pH acima de 4,5. Já o cobalto apresentou um ΔpH_{50} de 0,5, com um aumento de 82% para mais de 99% de extração com o aumento da temperatura em pH 6,0.

No caso particular do cobalto e níquel, a separação destes dois íons metálicos se vê favorecida, pois esta mudança de temperatura provoca um efeito positivo na extração do cobalto, maior que o aumento na extração de níquel, ampliando assim a faixa de separação destes elementos. O fator de separação de

$\beta_{\text{Co/Ni}}$ mudou de 16,42 para 82,55 com o aumento da temperatura de 25°C para 50°C.

Figura 34 – Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando Cyanex 272 (20% v/v) como extratante, (50°C —), (25°C - - -).

No caso do Versatic 10 (Figura 35), a extração dos metais apresentou valores de extração abaixo de 20% nos valores de pH estudados, com exceção do cobre e do níquel, os quais atingiram aproximadamente 70% e 40% de extração em pH 6,0 respectivamente, quando o processo foi realizado a 50°C. Desse modo, este resultado mostra que o Versatic 10 se torna uma alternativa viável quando se tem como objetivo a purificação de cobre, devido à afinidade do Versatic 10 por este metal.

Figura 35 – Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando Versatic 10 (20% v/v) como extratante, (50°C —), (25°C - - - - -).

Analogamente aos resultados reportados com o uso do Cyanex 272, o aumento da temperatura de 25°C para 50°C representou um aumento significativo na extração de cobre, cobalto, cálcio e magnésio, utilizando D2EHPA como extratante. Com o aumento da temperatura (50°C) foi possível obter um aumento na extração atingindo porcentagens de extração de 99%, 80%, 82% e 70% para o cobre, cobalto, cálcio e magnésio, respectivamente. No caso do manganês, o aumento na extração não foi significativo, uma vez que este elemento atinge mais de 80% de extração em pH 3,0, tanto nos testes realizados a temperatura ambiente como a 50°C.

Figura 36 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando D2EHPA (20% v/v) como extratante, (50°C —), (25°C - - -).

A influência da temperatura foi avaliada também nos sistemas de extração que envolvem a mistura de extratantes ([Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10]). Os resultados são apresentados nas Figura 37 e 38, respectivamente.

Através destes resultados, pode-se observar um comportamento análogo aos resultados obtidos nos ensaios realizados com os extratantes individuais, ou seja, um aumento na temperatura acarreta em um aumento nas porcentagens de extração.

Figura 37 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando a mistura [Cy15-Ve5] como extratante (50°C —), (25°C -----)

A influência da temperatura no caso do uso da mistura [Cy10-DH10] (Figura 38) evidenciou um aumento significativo principalmente na extração de cálcio e de magnésio, variando de 20% para 70% em pH 5,5 e de 40% para 75% no mesmo pH, respectivamente. O efeito do aumento da temperatura na extração de cobalto, apesar de não ser tão significativo, apresentou um ΔpH_{50} de 0,6. No caso da extração de níquel, não foi observada influência nenhuma com a variação da temperatura. Devido ao efeito do aumento da temperatura provocado na extração de cobalto e níquel a tratamento industrial de purificação de níquel adota o uso de este extratante^[11]. Comportamento semelhante para o magnésio e níquel foram reportados por Guimarães e Mansur^[103].

Figura 38 - Variação da temperatura na extração de diversos cátions metálicos usando a mistura Cy10-DH10 como extratantes (50°C —), (25°C -----).

Após as análises da influência da temperatura na extração dos elementos presentes na fase aquosa (multielementar), foi observado que o aumento da temperatura dos ensaios de 25°C para 50°C representou um aumento nas porcentagens de extração em todos os elementos estudados, com a exceção do níquel quando o extratante utilizado corresponde à mistura Cy10-Dh10

Considerando a separação de níquel e cobalto como fator relevante, o fato do aumento da temperatura não apresentar um efeito expressivo na extração de níquel, porém, promove um efeito positivo na extração de cobalto, se torna um parâmetro interessante nesta pesquisa. Uma vez que este comportamento representa um aumento nos fatores de separação de estes elementos, facilitando a sua separação.

A mudança nos fatores de separação do cobalto e níquel com o aumento da temperatura para as misturas estudadas ([Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10]) são apresentados na Tabela 16. O aumento nos fatores de separação é mais evidente na mistura [Cy10-DH10] do que na mistura [Cy15-Ve5] devido ao aumento nas

porcentagens de extração de níquel em pH maior que 5,0 (de 20% para 30% em pH 6,0), isso faz com que a faixa de pH mais apropriada para separação de níquel e cobalto com [Cy15-Ve5] seja entre 4,0 e 5,0. Provavelmente este fato se deve à presença de 5% de Versatic 10 na mistura, pois este extratante tem maior afinidade pelo níquel do que pelo cobalto como foi observado na Figura 35.

Tabela 16. Influência da temperatura nos fatores de separação do cobalto e níquel nas misturas [Cy10-DH10] e [Cy15-Ve5].

pH	[Cy10-DH10]		[Cy15-Ve5]	
	25°C	50°C	25°C	50°C
	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	$\beta_{\text{Co/Ni}}$
1,0	1,03	5,31	11,01	5,02
2,0	2,26	2,34	6,09	4,68
3,0	4,20	14,28	3,39	1,94
4,0	5,58	28,57	5,04	14,90
5,0	13,65	76,96	21,51	45,63
6,0	47,64	70,14	85,66	82,49

4.3. ANÁLISES DA COMPETIÇÃO DOS METAIS NA FASE AQUOSA

As curvas de extração de níquel e cobalto nas soluções aquosas multielementares e monoelementares, com as fases orgânicas estudadas (Cyanex 272, Versatic 10, D2EHPA, e as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10]), são apresentadas na Figura 39 e na Figura 40, a fim de analisar a influência da concentração dos elementos nas fases aquosas e a competição dos extratantes na extração tanto de níquel como de cobalto.

A partir da Figura 39a, pode-se observar a que as curvas de extração de cobalto utilizando-se a mistura [Cy15-Ve5] seguem a tendência de extração observada na curva na qual foi utilizado o Cyanex 272 como extratante. Este comportamento revela a afinidade do Cyanex 272 pelo cobalto, o que indica que provavelmente é o Cyanex 272 que age ativamente na extração de cobalto.

Através das curvas de extração de níquel, se observa que quando a extração foi realizada com a mistura Cy15-Ve5, a partir da fase aquosa monoelementar, até pH 4, a tendência de extração é semelhante à curva de extração com Cyanex 272. Entretanto, a partir deste pH, a curva começa a apresentar uma semelhança com a curva do Versatic 10, provavelmente, este fato se deve ao Versatic 10 apresentar uma maior afinidade pelo níquel.

(a)

(b)

Figura 39 – Extração de (a) cobalto e (b) níquel, a partir das fases aquosas monoelementares e multielementares utilizando-se fase orgânica Cyanex 272, Versatic 10 e Cy15-Ve5 (relação A/O = 1; T = 50°C).

As curvas de extração de níquel e cobalto usando Cyanex 272, D2EHPA e sua mistura Cy10-DH10 são apresentadas na Figura 40.

A partir de estes resultados, pode-se inferir que as porcentagens de extração realizadas a partir das fases aquosas monoelementares exibiram maiores porcentagens de extração quando comparadas com os resultados obtidos com as fases aquosas multielementares. Esta diferença é mais perceptível a partir de pH 3,5. Há uma exceção na extração de cobalto com Cyanex 272 em $\text{pH} < 4,0$ (Figura 39a) o que pode estar relacionado à margem de erro nas análises químicas por EDX, devido à baixa concentração de cátions metálicos.

De fato, nos ensaios de extração utilizando-se as fases aquosas multielementares, as soluções aquosas iniciais apresentam maior concentração de cátions na solução, o que indica que existe menos de moléculas de extratantes livres, resultado em uma diminuição nas porcentagens de extração.

Na curva de extração de cobalto com a mistura [Cy10-DH10] até pH de 3,5 é difícil determinar se há afinidade particular de algum dos extratantes envolvidos. Contudo, a partir de pH 3,5, a curva apresenta uma semelhança com a curva do Cyanex 272 quando utilizado puro.

Através dos resultados obtidos para o níquel até pH 3,0 não são perceptíveis mudanças na extração, tendo sido obtidas praticamente as mesmas porcentagens com todas as fases orgânicas.

Nas curvas de extração do níquel, a partir de pH 3,0 é evidente que a tendência na extração com Cy10-DH10 segue o comportamento do D2EHPA puro, revelando uma preferência do D2EHPA pelo níquel, quando comparado com o Cyanex 272 puro.

(a)

(b)

Figura 40 – Extração de (a) cobalto e (b) níquel, a partir das fases aquosas monoelementares e multielementares utilizando-se fase orgânica Cyanex 272, D2EHPA e Cy10-DH10 (relação A/O = 1; T = 50°C).

4.4 ESTUDO DOS COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO FORMADOS NA ETAPA DE EXTRAÇÃO (INTERAÇÃO METAL-EXTRATANTE)

4.4.1 Determinação da relação metal:extratante do complexo através do método da análise da inclinação

A natureza das espécies extraídas tem sido explicada através do método de análise da inclinação (n), a qual é representada graficamente pelo Log D vs. Log concentração do extratante.

Na Figura 41 são exibidos os resultados da análise da inclinação, através da qual, se determina o número de moléculas de Cyanex 272 que participam na extração de níquel e cobalto. A partir destes resultados podemos destacar que, na formação do complexo tanto de níquel como de cobalto, somente uma e duas moléculas de extratante participam, respectivamente.

O coeficiente estequiométrico para a complexação de níquel e cobalto com Cyanex 272 tem sido reportado na literatura^[19], o autor reportou que partindo de uma solução aquosa com 2,0 g/L de cobalto e 23,748 g/L de níquel, na etapa de extração ocorre a associação de uma molécula de extratante (Cyanex 272) na extração de uma molécula do íon metálico (níquel e cobalto).

Figura 41 – Log D em função do Log da concentração de Cyanex 272 Para o níquel e cobalto.

Analogamente ao caso anterior, na Figura 42, é exibida a curva da inclinação através da qual se determina o número de moléculas de Versatic 10 envolvidas na extração do íon metálico. Vale a pena salientar que, quando o Versatic 10 é utilizado como extratante, a formação do complexo organometálico se deve à interação de uma molécula de extratante com um íon metálico, neste caso níquel e cobalto.

Figura 42 – Log D em função do Log da concentração de Versatic 10 para o níquel e cobalto.

O número de moléculas de D2EHPA envolvidas na extração de níquel e cobalto, é apresentado na Figura 43. Através desta curva, se observa que, no processo de formação do complexo organometálico, no caso do níquel e do cobalto, são necessárias uma e duas moléculas de D2EHPA, respectivamente. Os resultados obtidos nesta pesquisa diferem dos encontrados na literatura, uma vez que, foi reportado o envolvimento de quatro moléculas de D2EHPA na extração de níquel e cobalto^[23], utilizando uma fase aquosa contendo 5g/L de cada metal (níquel e cobalto).

Figura 43 – Log D em função do Log da concentração de D2EHPA Para o níquel e cobalto.

A análise da inclinação (n) na determinação do número de moléculas de extratante que participam da extração para o sistema de extração usando misturas de extratantes ([Cy15-Ve5] e [Cy10-Dh10]) são apresentados na Figura 44 e na Figura 45, respectivamente.

Analisando o sistema Cy15-Ve5 (Figura 44), se observa que uma molécula de extratante participa na formação do complexo organometálico com o níquel, enquanto que na formação do complexo com o cobalto, são necessárias duas moléculas de extratante.

Figura 44 – Log D em função da concentração da mistura de [Cy15-Ve5] Para o níquel e cobalto.

Os resultados obtidos utilizando a mistura Cy10-Dh10 como extratante indicam que são necessárias duas moléculas de extratante para a formação do complexo [Co: Cy10-Dh10] e uma molécula de extratante para a complexação do níquel ([Ni: Cy10-Dh10]). Os dados encontrados neste trabalho divergem dos dados reportados na literatura^[23], onde foi reportado um coeficiente estequiométrico de quatro, ou seja, o envolvimento de quatro moléculas de extratante na extração de uma molécula de íon metálico (níquel e cobalto) usando uma mistura de Cyanex 272 com D2EHPA. Esta divergência provavelmente se deve a diferenças nos parâmetros utilizados, na realização dos ensaios de extração, como concentração do íon metálico na fase aquosa (5 g/L) e temperatura de 25°C.

Figura 45 – Log D em função da concentração da mistura de [Cy10-Dh10] Para o níquel e cobalto.

4.4.2 Determinação da relação metal:extratante do complexo através do método da variação contínua (método de Job)

A determinação do número de moléculas de extratante envolvidas na formação do complexo organometálico de níquel e de cobalto através do método de Job, é apresentada na Figura 46.

Através das curvas obtidas quando aplicado o método de Job (Figura 46 (a)), é observado que, tanto na extração de níquel como na de cobalto são envolvidas duas moléculas de extratante (Cyanex 272), ou seja, há um envolvimento de duas moléculas de extratante na extração de cada íon metálico (Ni^{+2} e Co^{+2}). Por outro lado, quando o processo de extração é realizado com o Versatic 10 (ver Figura 46(b)) como extratante, na formação do complexo com o níquel, três moléculas de extratante estão envolvidas. Já no caso do complexo organometálico formado com o cobalto, cinco moléculas de extratantes participam. Para a extração do íon metálico utilizando o D2EHPA como extratante, no caso do níquel, somente uma molécula de D2EHPA interage com o íon metálico e, no caso do cobalto, duas moléculas são necessárias na formação do complexo.

Quando o extratante utilizado na extração é composto por misturas de Cyanex 272 e Versatic 10 (Cy15-Ve5), são necessárias duas moléculas na formação do complexo organometálico tanto de níquel como de cobalto. Por último, a curva mostra que no sistema Cy10-Dh10 para a extração do níquel somente uma molécula de extratante é envolvida, no entanto, na extração do cobalto duas moléculas de extratante participam.

Figura 46 – Método da variação contínua para os complexos de níquel ($\lambda=400\text{nm}$) e cobalto ($\lambda=625\text{nm}$) (a) Cyanex 272, (b) Versatic 10, (c) D2EHPA, (d) Cy15-Ve5 e (e) Cy10-Dh10.

A partir dos resultados obtidos para determinação da estequiometria dos complexos formados entre os elementos níquel e cobalto com os extratantes orgânicos Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10, e as misturas de extratantes Cy15-Ve5 e Cy10-DH10, utilizando dois métodos de análises (método da análise da inclinação e método de Job), foram observadas divergências nos resultados encontrados.

Nos complexos [Ni-Cyanex 272], foi encontrado que uma e duas moléculas participam da extração de uma molécula de metal através do método da inclinação e do método de Job, respectivamente. Já na formação do complexo [Co-Cyanex 272] através dos dois métodos estudados foram encontradas a participação de duas moléculas de extratante.

A divergência dos resultados encontrados nos dois métodos (inclinação e Job), provavelmente se deve ao princípio de cada método. Isto é, o método da inclinação é realizado com as fases aquosas originais do estudo, 1,5 mol/L para o níquel e 0,05 mol/L para o cobalto e o resultado é determinado com o uso de análises químicas das fases aquosas antes e depois de cada ensaio de extração (EDX). Já o método da variação continua tem como princípio a variação da proporção molar entre o íon metálico e o ligante entre 0 e 1, mantendo assim, a concentração molar total (metal+extratante) constante, e o resultado é determinados pela variação da absorbância da fase orgânica carregada (UV-Vis). Esta situação pode ter provocado as discrepâncias nos resultados obtidos nos dois métodos.

Através do método da inclinação se observou que na formação dos complexos com Versatic 10 somente uma molécula de extratante participa da formação dos complexos tanto de níquel como de cobalto. No entanto, através do método de Job foram encontradas a participação de três moléculas para o níquel e cinco moléculas para o cobalto. Este fato se deve provavelmente à baixa seletividade que o extratante apresenta em valores de $\text{pH} < 6$, como observado na Figura 30. De fato, como os ensaios foram realizados em um valor de pH igual a 6, o aumento da concentração de Versatic 10 na fase orgânica (método da inclinação) não refletiu em mudanças significativas nos coeficientes de extração e,

como resultado disso, uma quantidade baixa de moléculas participam no processo de extração.

O número de moléculas de D2EHPA necessárias para a extração de uma molécula de níquel encontrado nos dois métodos foi de uma molécula, e para a extração de cobalto foram encontradas duas moléculas com os dois métodos também.

Os resultados estequiométricos para as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10], mostraram que na formação do complexo [Ni-Cy15-Ve5], segundo o método da inclinação, uma molécula participa da complexação e segundo o método de Job duas moléculas de extratantes participam da reação. Por outro lado, na complexação de cobalto [Co-Cy15-Ve5] foi encontrado que duas moléculas são envolvidas na extração através dos dois métodos estudados.

Analogamente, aos complexos formados com D2EHPA, quando a mistura que contém este extratante ([Cy10-DH10]) foi utilizada, os resultados foram semelhantes nos dois métodos utilizados.

É importante destacar, que nas fases orgânicas que contêm D2EHPA, os resultados encontrados através dos dois métodos foram iguais. De fato, a acidez do D2EHPA faz com que este extratante obtenha maiores porcentagens de extração em valores de pH menores quando comparados com o Cyanex 272 e Versatic 10.

Isso pode ser constatado através da comparação dos valores de pH₅₀ dos elementos estudados com as diferentes fases orgânicas (Tabela 17).

Tabela 17 – Comparação do pH₅₀ do Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 e das misturas Cy15-Ve5 e Cy10-DH10

	Cyanex 272						D2EHPA						Versatic 10					
	Ni	Co	Mn	Cu	Mg	Ca	Ni	Co	Mn	Cu	Mg	Ca	Ni	Co	Mn	Cu	Mg	Ca
pH ₅₀	-	4,1	3,5	3,5	5,6	4,6	-	3,4	2,0	2,0	3,5	2,4	-	-	-	4,0	-	-
	Cy15-Ve5						Cy10-DH10											
	Ni	Co	Mn	Cu	Mg	Ca	Ni	Co	Mn	Cu	Mg	Ca						
pH ₅₀	-	4,2	3,6	3,5	6,0	-	-	3,4	2,7	2,8	3,7	3,8						

Os valores de pH_{50} apresentados na Tabela 17 evidenciam que, devido ao D2EHPA apresentar uma maior acidez, este extratante exibe valores de pH_{50} menores quando comparado tanto como Cyanex 272 como com Versatic 10. Das misturas estudadas, a mistura que contém D2EHPA ([Cy10-Dh10]) apresentou menores valores de pH_{50} . Apesar do níquel não apresentar um valor de pH_{50} , ou seja, não atingir uma porcentagem de extração de 50% com nenhum dos três extratantes utilizados, a extração do íon metálico com D2EHPA mostrou que em um valor de pH de 6, é possível extrair o 40%, aproximadamente. Sabendo-se que, o método da inclinação é fortemente influenciado pelo coeficiente de distribuição (D), portanto, se o sistema de extratante utilizado não apresenta um coeficiente de distribuição significativo, o método da inclinação não reportará um resultado confiável. Por tanto, pode-se dizer que o método da inclinação é um método útil, porém fica condicionado a determinados parâmetros como a concentração da fase aquosa e valor de pH do ensaio. Em relação ao exposto anteriormente, encontrou-se que para as condições testadas no laboratório para este trabalho, o método mais indicado é o método de Job, considerando principalmente o fato das diferenças na concentração das fases aquosas utilizadas no estudo. Pois a concentração da fase aquosa contendo níquel está acima da concentração indicada para o estudo do método das análises da inclinação, pois deve-se notar que estes resultados são válidos quando a concentração do metal na fase orgânica é de até $0,08M$ ^[23,104].

4.4.3 Espectroscopia ultravioleta-visível (uv-vis) dos complexos organometálicos

4.4.3.1 Espectro UV-Vis para cobalto

A Figura 47 mostra as curvas de absorbância para o cobalto tanto da fase aquosa como dos complexos Co-Cyanex 272, Co-D2EHPA, Co-Versatic 10, Co-Cy15-Ve5 e Co-Cy10-DH10. Destas análises, pode-se observar que existem

dois formatos com diferenças representativas. A literatura^[77,79] mostra que o íon Co^{+2} pode apresentar duas coordenações, sendo uma octaédrica e a segunda é a coordenação tetraédrica. O complexo formado na solução aquosa (Co^{+2}) tem uma coordenação octaédrica, o qual exibe um único pico de absorção na região visível (520nm). A análise de UV-Vis foi realizada tanto na região ultravioleta (UV) como na região visível, no entanto, o espectro não mostrou nenhuma informação na região UV, sendo esse o motivo pelo qual a curva de absorção só é mostrada na região visível. O complexo octaédrico do cobalto tem três transições permitidas, do estado fundamental ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ para os estados ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ e ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ^[77,79], todavia, o espectro de UV-Vis mostra apenas um pico no comprimento de onda de 520nm. De fato, o pico exibido no espectro corresponde a uma transição e, as outras duas estão na região infravermelha, uma vez que a região UV não mostrou nenhuma informação. A transição ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (elevada energia) é mostrada no espectro UV-Vis, no entanto, os dois níveis (${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ e ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$) tem energias muito próximas e, como consequência disso, é mostrado um único pico no espectro de absorção. Estes resultados são corroborados pela literatura^[77], onde foram encontrados resultados similares.

Figura 47 - Espectro de absorvância da solução aquosa de cobalto e da fase orgânica após a extração com Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10, e com as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10].

O espectro de UV-Vis do complexo Co-Versatic 10 apresenta o mesmo formato do espectro do complexo Co na fase aquosa, indicando assim que esses dois complexos tem a mesma coordenação (octaédrica). Vale a pena ressaltar que o complexo Co-Versatic 10 tem as mesmas transições permitidas que tem os complexos Co da fase aquosa.

A literatura^[79] relata que a coordenação do complexo Co-D2EHPA corresponde a uma coordenação tetraédrica, devido ao formato do pico e às posições das bandas. Como os complexos Co-Cyanex 272, Co-D2EHPA, Co-Cy15-Ve5 e Co-Cy10-DH10 tem o mesmo formato e os picos ocorrem no mesmo comprimento de onda (aproximadamente em 600nm), pode-se concluir que a coordenação destes complexos corresponde à coordenação tetraédrica. O espectro deveria mostrar as três transições d-d permitidas, sendo que estas transições ocorrem do estado fundamental $^4A_2(F)$ para os estados $^4T_2(F)$, $^4T_1(F)$ e $^4T_1(P)$ ^[79]. Analogamente ao complexo octaédrico, o espectro mostra uma única transição ($^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$), a qual ocorre na região visível. Isto se deve ao fato desta transição ser característica de uma transição de elevada energia (ou menor comprimento de onda). As outras duas transições d-d ocorrem na região próxima de espectro infravermelho^[79].

Um aspecto para se destacar é o fato do espectro UV-Vis do complexo [Co:Co:15-Ve5] (Figura 47) ter um formato similar ao apresentado pelo espectro do complexo Co-Cyanex 272, mostrando que prevalece a seletividade do extratante Cyanex 272 na extração do íon cobalto. Este comportamento é atribuído a dois fatores, o primeiro está relacionado à concentração do extratante na solução orgânica, uma vez que o Cyanex 272 está numa concentração três vezes maior que o Versatic 10, o que significa que existirá uma maior quantidade de moléculas do extratante Cyanex 272 que poderiam interagir com o íon metálico para formar complexos. Já o segundo fator está relacionado à forte interação entre o Cyanex 272 com o íon cobalto, prevenindo assim, uma interação significativa do segundo extratante (Versatic 10) com este íon. Já no espectro do complexo [Co:Co:10-DH10] era de se esperar que tivesse o mesmo formato (simetria

tetraédrica) uma vez que estes dois extratantes são similares e, além disso, cada um desses extratantes interagem com o cobalto formando complexos tetraédricos.

4.4.3.2 Espectro UV-Vis para o níquel

A Figura 48 mostra as curvas de absorbância para o níquel tanto da fase aquosa como dos complexos Ni-Cyanex 272, Ni-D2EHPA, Ni-Versatic 10, Ni-Cy15-Ve5 e Ni-Cy10-DH10. O níquel pode formar complexos com diferentes coordenações, como quadrado planar, tetraédrica e octaédrica como mostrado na Tabela 5. A literatura^[77] relata que o complexo Ni^{+2} na solução aquosa exibe uma coordenação octaédrica no espectro UV-Vis, portanto, pode-se pressupor que o espectro UV-Vis da solução aquosa mostre uma coordenação octaédrica.

Figura 48 - Curvas de absorbância da solução aquosa de níquel, e após a extração com Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10, e as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10].

Do complexo Ni^{+2} (geometria octaédrica), espera-se que sejam exibidas três transições permitidas^[82], do estado fundamental $^3A_{2g}(F)$ aos estados $^3T_{2g}(F)$,

$^3T_{1g}(F)$ e $^3T_{1g}(P)$. Da Figura 48, é possível observar duas bandas de absorção, as quais correspondem às transições $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ e $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$, nos comprimentos de onda 394nm e 723nm, respectivamente. A outra transição não é exibida neste espectro, uma vez que, a transição $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ ocorre num comprimento de onda de 1205nm^[77], portanto, está na região infravermelho^[79]. Por outro lado, os complexos Ni-Cyanex 272, Ni-D2EHPA, Ni-Versatic 10, Ni-Cy15-Ve5 e Ni-Cy10-DH10 exibem uma coordenação octaédrica, uma vez que, não há mudanças no formato do espectro UV-Vis quando comparado com o espectro da solução aquosa. Desse modo, os extratantes não tem a capacidade de coordenar o íon (Ni^{+2}), de tal forma que sejam formados complexos com outros tipos de coordenação.

4.4.4 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Análises de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas com o intuito de caracterizar os complexos formados de níquel e de cobalto durante o processo de extração. Foram realizadas análises FT-IR tanto dos extratantes puros Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 como das misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10].

4.4.4.1 Espectros FT-IR usando Cyanex 272

O espectro IR do Cyanex 272 puro é mostrado na Figura 49, através da qual é possível observar as bandas de vibrações características deste ácido fosfínico. Neste espectro, se observam dois picos característicos deste extratante, sendo que, um deles está localizado em 1169cm^{-1} , o qual corresponde a uma banda de estiramento $P=O$ e, o outro, refere-se à banda de vibração $P-O-H$, que é exibida em 958cm^{-1} . Dados similares aos encontrados neste trabalho são reportados por Staszak et al.^[24]. Por outro lado, as bandas localizadas em 2870cm^{-1} e 2955cm^{-1} correspondem ao tipo de hibridação sp^3 do carbono (C-H)

com uma vibração de estiramento simétrica e antissimétrica e a uma ligação O-H, respectivamente.

Figura 49 – Espectro infravermelho do Cyanex 272 puro.

Na Figura 50, são mostrados os espectros dos complexos formados pela interação entre os íons metálicos (níquel e cobalto) e o extratante Cyanex 272.

Um aspecto importante para se destacar está no fato de todos os complexos formados mostrarem as mesmas bandas características P-O-H e P=O do extratante puro. No entanto, houve uma variação na frequência dos picos, onde a banda P=O localizada em $1169,6\text{ cm}^{-1}$ sofre um deslocamento, evidenciando uma variação na ligação original tanto para o níquel como para o cobalto. De fato, este resultado indica que o íon metálico além de substituir o átomo de hidrogênio na ligação P-O-H, também interage com o oxigênio da banda P=O (ver Tabela 18). Por outro lado, os espectros dos complexos exibem uma diminuição significativa na intensidade nas bandas P-O-H e P=O quando comparadas com o extratante puro, indicando que a quantidade de moléculas livres diminui como resultado da complexação do metal. O espectro do complexo Ni-Cyanex 272 exibe uma banda em 3300 cm^{-1} , a qual evidencia a presença de água estrutural no complexo. O pico que ocorre em 2360 cm^{-1} é atribuído ao CO_2 na forma gasosa presente na atmosfera.

(a)

(b)

Figura 50 – Espectro ATR-IR do Cyanex 272 puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.

Na Tabela 18 são mostrados os valores das frequências vibracionais das ligações P-O-H e P=O tanto do extratante puro (Cyanex 272) como dos complexos organometálicos.

Tabela 18 – Valores de frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O e P-O-H do Cyanex 272 e dos complexos [Me-Cyanex 272].

Complexo	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P-O-H
Cyanex 272 (puro)	1169	958
[Ni-Cy]	1130	955
[Co-Cy]	1141	957

4.4.4.2 Espectros FT-IR usando D2EHPA

A Figura 51 mostra o espectro de infravermelho do extratante D2EHPA puro, através do qual é possível observar algumas bandas vibracionais características do ácido fosfórico D2EHPA.

Os resultados encontrados são similares aos encontrados na literatura^[23,82,84]. O grupo P-O-C^[82] ou P-O-H^[23] mostra uma intensa banda de estiramento, a qual está localizada em 1031cm⁻¹; já a banda de estiramento P=O está localizada em 1231cm⁻¹. Segundo Darvishi^[23], a banda de deformação C-H tem frequências de 1469cm⁻¹ e 1384cm⁻¹; resultados similares foram encontrados neste trabalho, portanto, as bandas localizadas em 1462cm⁻¹ e 1380cm⁻¹ correspondem à banda de estiramento antissimétrica e simétrica (C-H), respectivamente.

Este resultado confirma a existência de mais de um grupo CH₃ sobre um átomo de carbono^[23]. As bandas localizadas em 2858cm⁻¹ e 2925cm⁻¹ correspondem ao tipo de hibridação sp³ do carbono (C-H) com uma vibração de estiramento simétrica e antissimétrica, respectivamente. Vale a pena ressaltar que o carbono sofre hibridação para aumentar as possíveis ligações do átomo e, assim, ganhar estabilidade.

Figura 51 – Espectro infravermelho do D2EHPA puro.

Na Figura 52, são mostrados os espectros dos complexos formados pela interação entre níquel e cobalto com o D2EHPA.

Dos espectros apresentados na Figura 52, pode-se destacar que as bandas vibracionais P=O e P-O-H apresentaram um deslocamento (frequências vibracionais na Tabela 19. Este resultado evidencia o mecanismo pelo qual ocorre o processo de extração do íon metálico (troca iônica). De fato, a variação na frequência da banda P-O-H mostra que o íon metálico substitui o átomo de hidrogênio. Por outro lado, o deslocamento da banda P=O corrobora que, além de substituir o hidrogênio, o íon metálico se liga ao oxigênio da banda P=O para ganhar estabilidade, provocando assim uma mudança na frequência de vibração de estiramento. Nos espectros dos complexos houve uma diminuição na intensidade dos picos P-O-H e P=O quando comparados com o espectro do extratante puro. Essa mudança na intensidade está associada à formação do complexo organometálico, uma vez que, a quantidade de moléculas de extratante livres para o processo de extração será menor, pois parte de essas moléculas foi consumida na formação do complexo.

O espectro do complexo Ni-D2EHPA exibe uma banda larga, a qual está localizada em 3406cm^{-1} . Esta banda corresponde às moléculas de água na espécie extraída (complexo hidratado) [105].

(a)

(b)

Figura 52 – Espectro ATR-IR do D2EHPA puro e dos complexos formados com (a) níquel e (b) cobalto.

Na Tabela 19, são mostrados os valores das frequências vibracionais das ligações P-O-H e P=O tanto do extratante puro (D2EHPA) como dos complexos organometálicos.

Tabela 19 – Valores de frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O e P-O-H do D2EHPA e dos complexos [Me-D2EHPA].

Complexo	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P-O-H
D2EHPA (puro)	1219,8	1014,7
[Ni-Dh]	1196	1031
[Co-Dh]	1205	1018

4.4.4.3 Espectros FT-IR usando Versatic 10

A Figura 53 mostra o espectro da análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier do Versatic 10 puro. Neste espectro são observadas quatro bandas características deste ácido carboxílico; uma primeira banda (intensa) está localizada em 1700cm⁻¹, a qual corresponde ao estiramento do grupo carbonila, ligação C=O na forma dimérica e uma banda fraca em uma frequência de 1748 cm⁻¹, a qual é atribuída à banda C=O na forma monomérica^[106]. Portanto, este extratante se encontra preferencialmente na forma dimérica em temperatura ambiente. Uma segunda banda é exibida em 1457cm⁻¹, a qual corresponde à ligação C-O-H e, por último, uma banda fraca localizada em 1170cm⁻¹ proveniente de uma ligação C-O^[87].

Figura 53 – Espectro FT-IR da fase orgânica composta pelo extratante Versatic 10 puro.

Na Figura 54 são apresentados os espectros dos complexos formados pela interação entre o níquel e cobalto e o extratante Versatic 10. Os espectros destes complexos apresentaram, além das bandas características do ácido carboxílico, uma nova banda localizada em 1597 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} respectivamente, a qual está associada à ligação do metal através de uma coordenação monodentada^[89]. Como mencionado anteriormente (ver Figura 53), na fase orgânica coexistem dois tipos de moléculas de extratante, uma delas corresponde à monomérica e a outra trata-se da dimérica. De fato, a coordenação monodentada ocorre através de moléculas monoméricas.

Vale a pena ressaltar que as mesmas bandas (C=O e C-O-H) encontradas no extratante puro são observadas nos espectros dos complexos (Me-Versatic 10). No entanto, na sobreposição dos espectros (Versatic 10 e Me-Versatic 10) se evidencia o deslocamento tanto da banda C-O-H como da C=O, confirmando assim, que o processo de extração do íon metálico ocorre por troca iônica, onde o átomo de hidrogênio é substituído pelo Me.

(b)
Figura 54 – Espectro FT-IR do Versatic 10 puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.

Na Tabela 20 são mostrados os valores das frequências vibracionais das ligações C-O-H e C=O tanto do extratante puro (Versatic 10) como dos complexos organometálicos.

Tabela 20 – Valores de frequência de vibração (FTIR) das bandas C=O e C-O-H do Versatic 10 e dos complexos [Me-Versatic 10].

Complexo	Frequência vibracional (cm ⁻¹) C=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) C-O-H
Versatic 10 (puro)	1700	1467
[Ni-Ve]	1665	1465
[Co-Ve]	1698	1462

4.4.4.4 Espectros FT-IR usando [Cy15-Ve5]

A Figura 55 mostra o espectro infravermelho da mistura Cyanex 272 (15%) - Versatic 10 (5%) (Cy15-Ve5 puro), na qual se observam as bandas vibracionais mais importantes durante o processo de extração de cada um deles. Estas bandas estão localizadas em 954 cm⁻¹, 1158 cm⁻¹, 1465 cm⁻¹ e

1701 cm^{-1} , que correspondem a P-O-H, P=O, C-O-H e C=O, respectivamente. É importante notar que, as bandas P-O-H e P=O são características do Cyanex 272 e, as bandas C-O-H e C=O do Versatic 10.

Figura 55 – Espectro FT-IR da fase orgânica composta pela mistura de extratantes [Cy15–Ve5].

Na Figura 56, são mostrados os espectros dos complexos formados pela interação entre o níquel e o cobalto com a fase orgânica [Cy15-Ve5], através da qual é observado que a mistura de extratantes apresenta as bandas vibracionais características dos dois extratantes que compõem a fase orgânica (C=O, C-O-H, P=O e P-O-H).

No caso do níquel, o espectro do complexo mostra uma nova banda, similar ao apresentado quando o Versatic 10 puro foi utilizado como extratante. Esta banda está localizada na frequência de vibração de 1580 cm^{-1} e corresponde ao complexo monodentado^[89]. Além disso, este espectro evidencia que as bandas vibracionais características do Cyanex 272 sofreram deslocamento, desse modo, pode-se afirmar que, tanto o Versatic 10 como o Cyanex 272 participam da formação do complexo. Por outro lado, neste espectro se observa uma banda larga em 3300 cm^{-1} , a qual corresponde à hidratação do complexo.

Já no caso do cobalto, o espectro do complexo [Co-Cy15-Ve5] mostra que os picos associados ao Versatic 10 (1701 cm^{-1} e 1465 cm^{-1}) não sofreram mudanças, enquanto, os picos que correspondem ao Cyanex 272 (1158 cm^{-1} e 954 cm^{-1}) mostraram um deslocamento para frequências menores e, como resultado disso as ligações se tornam mais fortes. De fato, estes resultados evidenciam que na formação do complexo do cobalto com a mistura Cy15-Ve5 unicamente o Cyanex 272 participa ativamente desta reação.

Figura 56 – Espectro FT-IR do [Cy15-Ve5] puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.

Na Tabela 21, são mostrados os valores das frequências vibracionais presentes no espectro da mistura de extratantes [Cy15-Ve5], e dos complexos organometálicos formados na interação com os diferentes cátions metálicos estudados.

Tabela 21 – Valores da frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O, P-O-H, C=O e C-O-H do [Cy15-Ve5] e dos complexos [Me- Cy15-Ve5].

Complexo	Frequência vibracional (cm ⁻¹) C=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) C-O-H	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P-O-H
	Versatic 10		Cyanex 272	
Cy15-Ve5 (puro)	1701	1465	1158	954
[Ni- Cy15-Ve5]	1665	1465	1133	1004
[Co- Cy15-Ve5]	1701	1465	1136	952

A partir do espectro de infravermelho do complexo [Co-Cy15-Ve5] apresentado na Figura 56b e dos valores da frequência vibracional da Tabela 21, se determinou que na formação do complexo com cobalto não houve participação das moléculas de Versatic 10. Além disso, na Figura 57 são apresentadas as porcentagens de extração do cobalto com Cyanex 272, Versatic 10 e [Cy15-Ve5], através da qual se observa que o comportamento da extração de cobalto com [Cy15-Ve5] exibe um comportamento similar ao apresentado pelo Cyanex 272 puro. De fato, este resultado corrobora o resultado encontrado através da análise por infravermelho.

Figura 57 – Porcentagem de extração de cobalto em função da concentração do extratante, do sistema [Cy15-Ve5]

4.3.3.3 Espectros FT-IR usando [Cy10-DH10]

A Figura 58 mostra o espectro infravermelho da mistura [Cy10-Dh10] puro, no qual podem-se observar as bandas vibracionais mais características tanto do Cyanex 272 quanto do D2EHPA. Estas bandas em 1165 cm^{-1} e 956 cm^{-1} correspondem às ligações P=O e P-O-H do Cyanex 272 e as bandas em 1219 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} correspondem às ligações P=O e P-O-H do D2EHPA.

Figura 58 – Espectro FT-IR da fase orgânica composta pela mistura de extratantes [Cy15-Ve5].

Na Figura 59, são apresentados os espectros dos complexos formados através da interação dos íons metálicos durante a etapa de extração com a mistura de extratantes Cy10-Dh10. Através destes resultados, é possível confirmar que as bandas localizadas em 956 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} , P-O-H e P=O (Cyanex 272), sofreram deslocamento em todos os complexos. Do mesmo modo, as duas bandas dos grupos funcionais (P-O-H e P=O) do D2EHPA sofreram deslocamentos. Este resultado corrobora a participação dos dois extratantes na formação dos complexos.

(a)

(b)

Figura 59 – Espectro FT-IR do [Cy10-DH10] puro e dos complexos formados com: (a) níquel e (b) cobalto.

Na Tabela 22 são mostrados os valores das frequências vibracionais dos grupos funcionais da mistura de extratantes [Cy10-Dh10], e dos complexos organometálicos formados na interação entre o extratante com o níquel e o cobalto.

Tabela 22 – Valores da frequência de vibração (FTIR) das bandas P=O, P-O-H, da mistura [Cy10-Dh10] e dos complexos [Me-Cy10-Dh10].

Complexo	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P-O-H	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P=O	Frequência vibracional (cm ⁻¹) P-O-H
	Cyanex 272		D2EHPA	
Cy10-Dh10 (puro)	1165	956	1219	1030
[Ni - Cy10-Dh10]	1110	970	1217	1027
[Co - Cy10-Dh10]	1172	974	1200	1027

4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de estudar as temperaturas de decomposição dos complexos organometálicos formados na etapa de extração. Além disso, estes resultados podem elucidar se há ou não moléculas de água ligadas ao complexo formado na etapa de extração.

4.5.1 Análises termogravimétricas dos sais de sulfato de níquel e cobalto hidratados

As análises termogravimétricas dos sais de sulfato de níquel e cobalto (NiSO₄.6H₂O e CoSO₄.7H₂O) foram realizadas com o intuito de serem utilizadas como referência.

Na Figura 60 (a) e (b) são apresentadas as curvas das análises termogravimétricas dos sulfatos de níquel e de cobalto, através dos quais se observam três etapas endotérmicas. De fato, as duas primeiras etapas correspondem à desidratação dos sulfatos. Um fato importante se deve à

ocorrência da desidratação em dois estágios, sendo que, o primeiro ocorreu na faixa de temperatura entre 80°C e 200°C no caso do níquel e entre 60°C e 180°C para o cobalto. O segundo evento de desidratação ocorreu entre 300°C e 400°C e 228°C e 310°C para o níquel e o cobalto, respectivamente. Já a terceira etapa corresponde à quebra de ligação do sulfato, a qual ocorre numa faixa de temperatura de 665°C a 825°C para o níquel e 680°C e 840°C para o cobalto.

Figura 60 – Curva TG/DTG/DSC (a) sulfato NiSO₄·6H₂O e (b) sulfato CoSO₄·7H₂O.

Com o intuito de verificar se os estágios iniciais correspondem à desidratação do sal, foram determinadas as perdas de massa (análises TG) e comparadas com as moléculas de água presentes no sal analisado.

Sabe-se que a massa molar do sulfato de níquel hexahidratado é de 262,85g, das quais 108,09g correspondem às moléculas de água. Como a massa inicial analisada foi de 9,59g, dessa quantidade 3,9g correspondem às moléculas de água. Nos eventos de desidratação (Figura 60 (a)) que ocorreram na faixa de temperatura de 80°C até 400°C houve uma perda de massa de 41,83%, o que corresponde a 3,94g da massa analisada.

Da mesma maneira, foram feitos os cálculos das perdas de massa durante a decomposição do cobalto. Este sal apresentou uma perda de água de 44,7% que corresponde a 4,54g. Sabendo-se que o sulfato de cobalto heptahidratado possui uma massa molar de 281g, das quais 126g são de água. Desse modo, em 10,17g de sulfato de cobalto tem-se 4,56g de água. Desse modo, pode-se concluir que os dois primeiros eventos correspondem à desidratação do sal.

4.5.2 Análises termogravimétricas da interação do níquel e do cobalto com Cyanex 272

Na Figura 61 é apresentada curva TG/DTG do Cyanex 272 puro, através da qual podemos observar que a decomposição do extratante ocorre numa faixa de temperatura de 170°C a 360°C, onde é possível observar dois eventos endotérmicos representando a decomposição do Cyanex 272.

Figura 61 – Curva TG/DTG/DSC do Cyanex 272 puro.

A interação do níquel e do cobalto com o Cyanex 272 são apresentadas nas Figuras 62 e 63. A Figura 62 mostra a curva TG do complexo formado por [Ni-Cyanex 272]. Nesta curva, se observam três eventos, sendo que o primeiro corresponde à desidratação do complexo (80°C a 172°C). Por outro lado, o segundo evento corresponde à decomposição das moléculas de extratante que se encontram livres (não ligadas ao íon metálico), processo que ocorre num intervalo de temperatura de 170°C a 360°C. Por último, a decomposição do complexo, ou seja, a quebra e evaporação das moléculas de extratante ligado ao íon metálico ocorre num valor de temperatura acima de 360°C. De fato, estes resultados evidenciam mais uma vez a existência de moléculas de água no complexo formado durante o processo de extração do Ni.

Figura 62 – Curva TG/DTG/DSC do complexo Ni-Cyanex 272.

Já a Figura 63 mostra a curva TG/DTG do complexo [Co-Cyanex 272]. Nesta curva, se observam dois eventos (endotérmicos), sendo que, o primeiro deles corresponde à decomposição das moléculas de extratante que se encontram livres, processo que ocorre num intervalo de temperatura de 170°C a 360°C. Já o segundo evento está associado à decomposição do complexo, que ocorre em uma temperatura acima de 360°C. Este resultado corrobora que no processo de extração se forma um complexo organometálico não hidratado, como relatado nos espectros de infravermelho do complexo. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura^[77,92].

Figura 63 – Curva TG/DTG/DSC do complexo Co-Cyanex 272.

4.5.3 Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com D2EHPA

Na Figura 64 é apresentada curva TG do D2EHPA puro, através da qual podemos observar que a decomposição do extratante sucede em dois eventos. O primeiro evento ocorre em uma faixa de temperatura de 200°C a 250°C. Já o segundo estágio se observa entre 550°C e 630°C. O resultado encontrado está de acordo aos encontrados na literatura ^[107,108].

Figura 64 – Curva TG/DTG/DSC do D2EHPA puro.

A Figura 65 mostra a curva TG/DTG do complexo [Ni-D2EHPA] formado durante a etapa de extração. Nesta curva, se observam três eventos, dos quais, o primeiro corresponde a um processo de desidratação do complexo até aproximadamente 187°C. Já o segundo evento corresponde à evaporação das moléculas de extratante que se encontram livres (não ligadas ao íon metálico), processo que ocorre num intervalo de temperatura de 187°C a 272°C. Por último, a decomposição do complexo, ou seja, a quebra e evaporação das moléculas de extratante ligado ao íon metálico ocorre num valor de temperatura acima de 272°C. Este resultado evidencia que o complexo formado durante o processo de extração é composto pelo íon (Ni), molécula de extratante e molécula de água.

O fato de acontecerem reações sobrepostas dificulta encontrar o ponto no qual uma reação termina e outra começa e, portanto, fica difícil calcular as massas da reação.

Figura 65 – Curva TG/DTG/DSC do complexo Ni-D2EHPA.

Na Figura 66, é apresentada a curva TG/DTG do complexo Co-D2EHPA. Através desta curva pode-se observar que o complexo é termicamente estável até uma temperatura de aproximadamente 160°C. Seguidamente, um processo de decomposição das moléculas de extratante livres ocorre de 160°C até 259°C. Por último, se observa a quebra da ligação entre as moléculas de extratante e o íon metálico e, conseqüentemente, a sua evaporação (acima de 259°C). Este resultado evidencia que o complexo organometálico formado durante o processo de extração do cobalto é completamente preenchido por moléculas de extratante.

Figura 66 – Curva TG/DTG/DSC do complexo Co-D2EHPA.

4.5.4 Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com Versatic 10

Na Figura 67 é apresentada a curva TG/DTG/DSC do extratante Versatic 10 puro. Nesta curva se observa que a decomposição térmica do Versatic 10 apresenta três eventos endotérmicos, iniciando sua decomposição numa temperatura de 75°C. Além disso, com o aumento da temperatura, as moléculas diméricas são quebradas e, como consequência disso, a quantidade de moléculas monoméricas aumenta no extratante. Portanto, o processo de decomposição das moléculas monoméricas vai até uma temperatura de 184°C e, acima dessa temperatura a decomposição das moléculas diméricas começa até sua completa evaporação (370°C).

Figura 67 – Curva TG/DTG/DSC do Versatic 10 puro.

A curva TG/DTG do complexo formado pela interação entre o níquel e o Versatic 10 é apresentada na Figura 68. Através desta figura se observam três eventos. O primeiro evento está associado tanto à decomposição das moléculas livres do extratante (monômeros e dímeros). Este processo começa em uma temperatura de 75°C e vai até 167°C. Posteriormente, um processo de decomposição do complexo monomérico, sendo que este processo está ocorrendo em uma faixa de temperatura de 167°C até 250°C e, por último, o processo de decomposição do complexo dimérico, o qual ocorre entre 250°C e 440°C.

Figura 68 – Curva TG/DTG/DSC do complexo Ni-Versatic 10.

Um fato importante a ser ressaltado é que os resultados encontrados nas análises térmicas (TGA) confirmam os resultados do FT-IR, uma vez que o complexo [Ni-Versatic 10] não possui moléculas de água na sua estrutura, evidenciando assim que os sítios de coordenação estão completamente preenchidos por moléculas de extratante, tanto na forma monomérica como na dimérica.

Na Figura 69, é apresentada a curva TG/DTG do complexo [Co-Versatic 10], através da qual se observam três eventos principais. O primeiro evento está associado ao processo de decomposição das moléculas livres, monômero e dímero, que ocorre em uma faixa de temperatura de 75°C até 177°C. Já o segundo evento corresponde à decomposição do complexo monomérico, e pode ser observado entre 177°C e 340°C. Por último, um terceiro evento é observado acima de 340°C e corresponde à decomposição do complexo dimérico.

Figura 69 – Curva TG/DTG/DSC do complexo Co-Versatic 10.

Como a decomposição do complexo dimérico vai até temperaturas elevadas (950°C), conclui-se que este tipo de complexo é mais estável que o complexo dimérico formado com o níquel.

4.5.5 Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com a mistura [Cy10-DH10]

Na Figura 70 é apresentada a curva TG/DTG da mistura de extratantes [Cy10-DH10]. Como a decomposição do D2EHPA ocorre em uma temperatura menor (170°C), quando comparada com a temperatura do Cyanex 272 (200°C), o primeiro evento se deve ao processo de decomposição do D2EHPA. Posteriormente, a decomposição tanto do Cyanex 272 e do D2EHPA ocorrem simultaneamente, sobrepondo-se os dois eventos (360°C). Em uma temperatura acima de 360°C, o único processo pode ser atribuído somente à decomposição do D2EHPA (Figura 70).

(a)

(b)

Figura 70 – Curva TG/DTG/DSC (a) da mistura de extratantes Cyanex 272-D2EHPA puro e (b) comparação das curvas de decomposição do Cyanex 272, D2EHPA e Cy10-DH10.

Na Figura 71 é apresentada a curva TG/DTG do complexo [Ni-Cy10-DH10] formado durante o processo de extração. Através desta curva, se observam quatro eventos, sendo que o primeiro corresponde à desidratação do complexo (77°C a 190°C). Já o segundo e o terceiro eventos estão associados à decomposição das moléculas de extratante (Cyanex 272 e D2EHPA) livres na solução aquosa. Por

último, o processo de decomposição dos complexos (Ni-Cyanex ou Ni-D2EHPA) ocorre acima de 365°C. Como os processos de decomposição dos complexos tanto de Ni-Cy como de Ni-DH estão sobrepostos, se torna difícil determinar a faixa de temperatura na qual ocorre cada processo em separado.

Figura 71 – Curva TG/DTG/DSC do complexo [Ni-Cy10-DH10].

A curva TG/DTG/DSC do complexo organometálico [Co-Cy10-DH10] é apresentada na Figura 72. Esta curva exibe três eventos dos quais dois deles estão associados à decomposição de moléculas livre tanto do Cyanex 272 (190°C a 290°C) como do D2EHPA (290°C a 342°C). Já o terceiro evento corresponde à dissociação do complexo [Co-Cy10-DH10] em uma temperatura acima de 342°C. Um aspecto importante está no fato desta curva não mostrar a existência de água no complexo, o que significa que todas as coordenações (tetraédrica) estão preenchidas pelas moléculas de extratante.

Figura 72 – Curva TG/DTG/DSC do complexo [Co-Cy10-DH10].

4.5.6 Análises termogravimétricas da interação níquel e cobalto com a mistura [Cy15-Ve5]

Na Figura 73 é apresentada a curva TG/DTG/DSC da mistura de extratantes [Cy15-Ve5], através da qual se observa que a decomposição desta mistura ocorre em dois eventos, sendo que, o primeiro está associado à decomposição do Versatic 10, uma vez que este extratante se decompõe em temperaturas menores (140°C a 235°C). Já o segundo evento ocorre a partir de 235°C até 370°C e é associado à decomposição do Cyanex 272.

(a)

(b)

Figura 73 – Curva TG/DTG/DSC (a) da mistura de extratante [Cy15-Ve5] pura, e (b) comparação entre Cyanex 272, Versatic 10 e [Cy15-Ve5].

A curva TG/DTG/DSC do complexo [Ni-Cy15-Ve5] é apresentada na figura 74. Através destes resultados pode-se observar que a decomposição deste complexo ocorre em quatro eventos. A primeira perda de massa está associada à desidratação do complexo e ocorre em uma faixa de temperatura de 60°C até

130°C. Já o segundo evento acontece em uma faixa de temperatura de 130°C até 205°C, e está relacionado com a decomposição das moléculas livres de Versatic 10.

O níquel interage com os dois extratantes (ver Figura 54 (a)), e como consequência disso o níquel forma complexos com moléculas monômeras (Versatic 10) e com moléculas dímeras (Versatic 10 e Cyanex 272). Portanto, o terceiro evento está associado tanto à decomposição dos complexos monoméricos como à decomposição do Cyanex 272 livre e, estes processos coexistem em uma temperatura entre 205°C e 350°C.

Posteriormente, a decomposição dos complexos diméricos formados com o Versatic 10 ocorre numa faixa de temperatura de 350°C a 390°C. Por último, a decomposição dos complexos diméricos formados com o Cyanex 272 ocorre, sendo que este processo começa em uma temperatura de 390°C e termina em 480°C.

Figura 74 – Curva TG/DTG/DSC do complexo [Ni-Cy15-Ve5].

A curva TG/DTG/DSC do complexo [Co-Cy15-Ve5] é apresentada na Figura 75. Nesta curva, se observam três etapas de perda de massa, das quais,

as duas primeiras correspondem à decomposição das moléculas de extratantes livres, nas faixas de temperaturas de 93°C a 240°C e 240°C e 375°C, que correspondem a Versatic 10 e Cyanex 272 respectivamente. Como mencionado anteriormente (ver Figura 56), a análise por FT-IR mostrou que o cobalto não interage com o Versatic 10, portanto, somente são formados complexos deste íon metálico com o extratante Cyanex 272. Desse modo, o terceiro evento está associado à decomposição do complexo (Co-Cyanex 272) e, este processo pode ser observado entre 375°C e 480°C.

Figura 75 – Curva TG/DTG/DSC do complexo [Co-Cy5-Ve5].

Os eventos associados aos processos de análises termogravimétricas realizados nos complexos descritos anteriormente são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Resultado das análises termogravimétricas das fases orgânicas puras e dos complexos organometálicos.

Composto	Processo	Temperatura (°C)
Cyanex 272 puro	Decomposição	170-360
Ni-Cyanex 272	Desidratação	80-172
	Decomposição do extratante livre	172-360
	Decomposição do complexo	>360
Co-Cyanex 272	Decomposição do extratante livre	170-360
	Decomposição do complexo	>360
D2EHPA puro	Decomposição 1 fase	200-250
	Decomposição 2 fase	550-630
Ni-D2EHPA	Desidratação	<187
	Decomposição extratante livre	187-272
	Decomposição complexo	>272
Co-D2EHPA	Decomposição extratante livre	160-259
	Decomposição complexo	>259
Versatic 10 puro	Decomposição do monômero	75-184
	Decomposição do dímero	184-370
Ni-Versatic 10	Decomposição extratante livre	75-167
	Decomposição do monômero	167-250
	Decomposição do dímero	250-440
Co-Versatic 10	Decomposição extratante livre	75-177
	Decomposição do monômero	177-340
	Decomposição do dímero	>340
Cy15-Ve5 puro	Decomposição	140-370
Ni-Cy15-Ve5	Desidratação	60-130
	Decomposição extratante livre	130-205
	Decomposição complexo monômero	205-350
	Decomposição complexo dímero	350-480
Co-Cy15-Ve5	Decomposição extratante livre	93-375
	Decomposição complexo	375-480
Cy10-DH10 puro	Decomposição D2EHPA	180-270
	Decomposição Cyanex 272	270-400
	Decomposição da mistura	>400
Ni-Cy10-DH10	Desidratação	77-190
	Decomposição extratante livre	190-365
	Decomposição do complexo	>365

4.6 NATUREZA DOS COMPLEXOS FORMADOS

Com os resultados encontrados (método de Job, UV-Vis, FT-IR e TGA) é possível inferir a natureza dos complexos formados durante o processo de extração.

4.6.1 Extratantes individuais (Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10)

A literatura^[55] mostra que o Cyanex 272 e o D2EHPA estão na forma de dímeros (ver Figura 76 e 77) na fase orgânica, portanto, há duas moléculas ligadas entre si. Já o Versatic 10 possui moléculas tanto na forma de dímeros como na forma de monômeros (ver Figura 53) como relatado em pesquisas^[92].

Na Figura 76 e 77 são exibidas as estruturas das moléculas diméricas tanto do Cyanex 272 como do D2EHPA, através das quais, se observa que o grupo hidroxila de uma das moléculas do dímero tem uma interação (ponte de hidrogênio) ao grupo fosforil da outra molécula.

Figura 76 – Molécula dimérica do extratante Cyanex 272^[43].

Figura 77 – Molécula dimérica do extratante D2EHPA^[43].

Já no caso do Versatic 10, coexistem tanto as moléculas monoméricas (Figura 78(a)) como diméricas (Figura 78(b)) em temperatura ambiente, contudo, os dímeros estão em maior proporção quando comparados com os monômeros. De fato, em temperatura ambiente, os dímeros são mais estáveis que os monômeros, no entanto, quando a temperatura aumenta (aproximadamente 160°C), as moléculas diméricas se tornam instáveis e, como consequência disso, a interação do grupo carboxila (C-O-H) e o grupo carbonila (C=O) não existe mais, aumentando assim, a quantidade de moléculas monoméricas no extratante.

Figura 78 – Molécula do extratante Versatic 10 (a) monômero e (b) dímero^[92].

4.6.1.1 Determinação da natureza do complexo de níquel com os extratantes individuais

Fazendo-se uma compilação dos resultados obtidos através dos métodos e técnicas de caracterização utilizadas em este estudo, são propostas as estruturas químicas dos complexos formados entre os extratantes estudados e os elementos níquel e cobalto.

Através das análises do método de Job (ver Figura 46), se observou que para a extração de um íon metálico de níquel, duas moléculas de extratante (Cyanex 272) participam do processo. Por outro lado, a técnica de UV-Vis mostrou que o complexo de níquel com Cyanex 272 formado durante o processo de extração possui uma coordenação octaédrica, portanto, este íon metálico possui seis sítios de coordenação.

Somado a isso, as análises por infravermelho (FT IR) mostraram que o íon metálico se liga à molécula de extratante através das bandas P-O-H e P=O, formando assim, um complexo bidentado quelato. De fato, as duas moléculas ligadas ao íon metálico ocupam quatro sítios de coordenação, ficando assim, dois sítios de coordenação livres para o íon metálico se ligar com outras moléculas ou íons da mesma espécie. Por outro lado, os resultados tanto das análises de infravermelho como as análises termogravimétricas evidenciaram que o complexo [Ni-Cyanex 272] corresponde a um complexo hidratado, portanto, esses sítios de coordenação livres serão preenchidos por moléculas de água. Este resultado confirma o reporte feito por Preston^[10], quem reportou a presença de duas moléculas do ácido fosfínico no complexo de níquel. Contudo, também relatou a possibilidade na substituição das moléculas de água presentes no complexo com o aumento de moléculas de extratante, igualmente Sato e Nakamura^[82] reportou a presença de moléculas de água no complexo formado por níquel. Considerando todas essas informações, na Figura 79, se mostra a proposta de estrutura do complexo formado na extração do níquel, utilizando o Cyanex 272 como extratante.

Figura 79 – Estrutura do complexo [Ni-Cyanex 272].

Da mesma maneira, quando se utilizou o extratante D2EHPA, a partir da curva obtida pelo método de Job, através da qual foi determinado o número de moléculas de extratante que participam do processo, observou-se que para a extração de um íon metálico de níquel, uma molécula de D2EHPA está envolvida no processo. Por outro lado, a técnica de UV-Vis mostrou que o complexo [Ni-D2EHPA] possui coordenação octaédrica, desse modo, este íon metálico tem seis sítios de coordenação. Aliado a isso, as análises de infravermelho (FT-IR) mostraram que o íon metálico se liga à molécula de extratante através das bandas P-O-H e P=O, formando assim, um complexo bidentado quelato. De fato, esta molécula ligada ao íon metálico ocupa dois sítios de coordenação, ficando assim, quatro sítios de coordenação livres. Os resultados das análises de infravermelho e termogravimétricas evidenciaram que o complexo formado durante o processo de extração corresponde a um complexo hidratado, assim, esses sítios de coordenação livres foram preenchidos por moléculas de água. Considerando todas essas informações, na Figura 80 é mostrada a estrutura do complexo formado na extração do níquel utilizando o D2EHPA como extratante.

Figura 80 – Estrutura do complexo [Ni-D2EHPA].

Quando o Versatic 10 é utilizado como extratante, o método de Job evidenciou o envolvimento de três moléculas de extratante na extração de cada íon metálico. Além disso, uma coordenação octaédrica foi observada através da análise por UV-Vis, desse modo, o complexo [Ni-Versatic 10] possui seis sítios de coordenação. A partir das análises por infravermelho, se observou uma variação

na frequência das bandas C-O-H e C=O, evidenciando que o íon metálico se liga ao grupo carboxila e carbonila do Versatic 10. Um aspecto importante para se destacar está no fato das análises de FT-IR e TGA evidenciarem que o complexo formado durante o processo de extração corresponde a um complexo desidratado, portanto, os sítios de coordenação do elemento somente serão preenchidos por moléculas de extratantes. De fato, a extração do íon de níquel é realizada através da formação de um complexo bidentado quelato não hidratado composto por três moléculas de extratante e um íon níquel, como mostrado na Figura 81.

Figura 81 – Estrutura do complexo [Ni-Versatic 10].

4.6.1.2 Determinação da natureza do complexo de níquel com as misturas de extratantes [Ni-Cy10-Dh10] e [Ni-Cy15-Ve5]

No caso da complexação de níquel usando-se as misturas de extratantes, foi encontrado que, na formação do complexo [Ni-Cy10-DH10] são envolvidas uma molécula de extratante e uma molécula de íon metálico (método de Job). Além

disso, sabe-se que o complexo apresenta uma coordenação octaédrica, ou seja, possui seis sítios de coordenação. Desse modo, somente dois sítios de coordenação serão ocupados pelas moléculas de extratantes, ficando assim, quatro sítios de coordenação livres. Tanto as análises por FT-IR como as por TG/DTG mostraram que este complexo se trata de um complexo hidratado, podendo assim concluir que os quatro sítios de coordenação livres serão preenchidos por quatro moléculas de água. Esta fase orgânica é composta por uma mistura de dois extratantes (Cyanex 272 e D2EHPA), entretanto, somente uma molécula de extratante interage com o íon metálico. O resultado de FT IR mostrou que os dois extratantes estão envolvidos na formação dos complexos, portanto, este resultado pode ser explicado em função de cada um dos extratantes interagir com íons metálicos separadamente, ou seja, um complexo será formado com Cyanex 272 e o outro complexo envolve a participação de uma molécula de D2EHPA. Isso indica a presença tanto do complexo [Ni-Cyanex 272] como de [Ni-D2EHPA] na fase orgânica. Estes complexos são apresentados na Figura 82.

Figura 82 – Estrutura dos complexos [Ni-Cy10-Dh10] hidratado (a) complexo [Ni-D2EHPA] e (b) complexo [Ni-Cyanex 272].

No caso da complexação de níquel pela fase orgânica contendo a mistura [Cy15-Ve5], através dos resultados obtidos, foi determinado que este complexo exibe coordenação octaédrica, e também que na etapa de extração estão envolvidas duas moléculas de extratante, ocupando assim, quatro sítios de coordenação, pressupõe-se então, que os dois sítios livres de coordenação do complexo são ocupados por moléculas de água, fato respaldado pelos resultados obtidos nos espectros de infravermelho e curvas termogravimétricas, através dos quais foi observado que este complexo [Ni-Cy15-Ve5] é hidratado. Desta maneira há três possíveis complexos que podem coexistir na fase orgânica [Cy15-Ve5], são estes: um complexo formado por uma molécula de Cyanex 272 e uma molécula de Versatic 10 como apresentado na Figura 83 ou a formação um complexo formado por duas moléculas de Cyanex 272, formando um complexo similar ao apresentado na Figura 79, ou ainda, a formação do complexo de níquel com duas moléculas de versatic 10.

Figura 83 – Estrutura do complexo hidratado de níquel formado por uma molécula de Cyanex 272 e uma molécula de Versatic 10.

4.6.1.3 Determinação da natureza do complexo de cobalto com os extratantes individuais

Através dos resultados obtidos foi encontrado que os complexos organometálicos formados com o cobalto apresentam diferentes estruturas, pois o cobalto na fase aquosa possui uma estrutura octaédrica. Após os ensaios de

extração com as diferentes fases orgânicas, foi evidenciado que, quando o cobalto interage com o Versatic 10, o complexo mantém a estrutura octaédrica, no entanto quando interage com o Cyanex 272 ou D2EHPA uma mudança estrutural ocorre, e os complexos formados possuem estrutura tetraédrica.

O método de Job mostrou que para extrair um íon de cobalto, duas moléculas de extratante são necessárias, com exceção do Versatic 10, pois quando este extratante é usado, cinco moléculas são envolvidas na reação. As análises por infravermelho mostraram que o íon metálico se liga à molécula de extratante através das bandas P-O-H e P=O, formando assim, um complexo bidentado. De fato, a ligação das duas moléculas de extratante ao íon metálico preenchem totalmente os sítios de coordenação, nos complexos [Co-Cyanex 272], [Co-D2EHPA], formando assim, complexos não hidratados, o que é corroborado através das análises de infravermelho e termogravimétricas, pois nestes resultados está evidenciado que estes complexos não contêm moléculas de água na estrutura química, estes resultados estão de acordo com os dados reportados na literatura^[10], os quais indicam o envolvimento de duas moléculas de extratantes organofosforados na formação do complexo de cobalto, e também a não presença de água no complexo formado.

Por outro lado, o complexo octaédrico [Co-Versatic10] contém cinco moléculas de extratante, sabendo-se que os seis sítios de coordenação são preenchidos por moléculas de extratante, uma vez que este complexo não apresenta moléculas de água, e também que o Versatic 10 está presente na fase orgânica tanto na forma de monômero quanto de dímero, pode-se dizer que o cobalto se liga a uma molécula dimérica e quatro monoméricas.

Considerando os resultados obtidos, uma proposta dos complexos de cobalto com Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10 é apresentada na Figura 84.

(a)

(b)

(c)

Figura 84 – Estrutura dos complexos de cobalto (a) Cyanex 272, (b) D2EHPA, e (c) Versatic 10.

4.6.1.4 Determinação da natureza do complexo de cobalto com as misturas de extratantes [Co-Cy10-Dh10] e [Co-Cy15-Ve5]

Os resultados obtidos através do método de Job mostraram que para extrair um íon de cobalto, usando as misturas de extratantes [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10], duas moléculas de extratante são necessárias para formar o complexo. As análises por infravermelho mostraram que o íon metálico se liga à molécula de extratante através das bandas P-O-H e P=O, formando assim, um complexo bidentado. De fato, a ligação das duas moléculas de extratante ao íon metálico preenchem totalmente os sítios de coordenação, nos complexos [Co-Cy15-Ve5] e [Co-Cy10-DH10], formando assim, complexos não hidratados, o que é corroborado através das análises termogravimétricas, pois nestes resultados está evidenciado que estes complexos não contêm moléculas de água na estrutura química. Considerando ainda, que os resultados obtidos através de infravermelho para o complexo [Co-Cy15-Ve5] mostrou que o Versatic 10 não participa na formação do complexo, provavelmente por não apresentar afinidade com este elemento. Sendo assim, o complexo de cobalto com [Cy15-Ve5] é formado por duas moléculas de Cyanex-272, idêntico ao apresentado na Figura 84(a). Por outra parte na interação de cobalto com [Cy10-DH10] duas moléculas são envolvidas no processo, e que os dois extratantes (Cyanex 272 e D2EHPA) participam da complexação. Por tanto, o complexo pode ser formado por uma molécula de Cyanex 272 e uma de D2EHPA (Figura 85), por duas moléculas de Cyanex 272 (Figura 84(a)), ou ainda, por duas moléculas de D2EHPA (Figura 84 (b)).

Figura 85 – Estrutura do complexo [Co-Cy10-DH10], formado por uma molécula de Cyanex 272 e uma molécula de D2EHPA.

CONCLUSÕES

Através dos resultados encontrados neste trabalho pode-se concluir que:

- Dos extratantes puros estudados (Cyanex 272, D2EHPA e Versatic 10) na separação de níquel e cobalto o Cyanex 272 foi o que apresentou os maiores fatores de separação $\beta_{Co/Ni}$:116,76 em pH 5,0, e 429,83 em pH 6,0.
- Dos sistemas orgânicos estudados envolvendo misturas de extratantes, os que apresentaram um melhor comportamento em função da separação de níquel e cobalto foram os sistemas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10], uma vez que, em valores de pH maiores a 4,0 é possível extrair o cobalto em porcentagens superiores a 70%, onde a porcentagem de extração do níquel é inferior a 20%.
- O estudo da influência da temperatura mostrou que com o aumento de 25°C para 50°C houve aumento percentual de extração significativo para cobre, cobalto, cálcio e magnésio. No entanto, no caso do níquel, a porcentagem de extração é menor quando comparada com os outros metais. Este fato viabiliza ainda mais a separação de níquel e cobalto, pois promove um aumento no fator de separação de estes elementos.
- O método da análise da inclinação, apesar de ser um método muito utilizado em extração por solventes para determinação das moléculas de extratantes envolvidas na extração de um elemento, não deve ser utilizado em qualquer tipo de fase aquosa, pois a confiabilidade do método se vê comprometida quando utilizado em soluções concentradas.
- O método de Job mostrou eficácia na determinação estequiométrica dos complexos de níquel e cobalto nas fases orgânicas estudadas.
- Através do método de Job, foi encontrado que os complexos de níquel possuem uma relação metal (níquel):extratante de 1:2 com Cyanex 272, 1:1 com D2EHPA, 1:3 com Versatic 10, 1:2 com [Cy15-Ve5] e 1:1 com [Cy10-DH10] . Já no caso do cobalto, a relação de metal:extratante foi de 1:2

com Cyanex 272, 1:2 com D2EHPA, 1:5 com Versatic 10, 1:2 com [Cy15-Ve5] e 1:2 com [Cy10-DH10].

- As análises de UV-Vis evidenciaram que o níquel apresenta uma simetria octaédrica em todas as condições testadas, e o cobalto, apresenta uma simetria octaédrica com Versatic 10 e tetraédrica com Cyanex 272, D2EHPA, as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10]. Desse modo, esta técnica se torna indispensável para o estudo da formação de complexos, uma vez que permite identificar o número de coordenação do complexo e, assim, identificar a quantidade máxima de molécula de extratante que o complexo poderia ter.
- Através das análises de infravermelho (FT-IR) foi confirmado o mecanismo de troca catiônica durante a extração dos íons metálicos. Além disso, através do FT-IR foi possível observar se o complexo se trata de um complexo bidentado ou monodentado, tornando-se importante para poder identificar o número de moléculas de água presentes na formação do complexo, caso este seja hidratado.
- Através dos resultados das análises termogravimétricas ficou evidenciado que o níquel forma complexos hidratados com Cyanex 272, D2EHPA e também com as misturas [Cy15-Ve5] e [Cy10-DH10], já o complexo de níquel com Versatic 10 é um complexo desidratado. Os complexos formados com cobalto, no entanto, em todas as fases orgânicas estudadas não apresentam moléculas de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Mineral commodity summaries 2013, Geological Survey, U.S., Reston, Virginia: 201, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>, acesso: 6 de setembro de 2013.
- 2 Li, W; Rao, M; Li, Q; Peng, Z; Jiang, T. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 20(2010) p. 1517-1520.
- 3 Devi, N. B; Nathsarma, K. C; Chakravorty, V. Separation and recovery of cobalt II/ and nickel II/ from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, Hydrometallurgy 49, 1998. p. 47-61.
- 4 Sun, X; Ji, Y; Zhang, I; Chen, J; Li, D. Separation of cobalt and nickel using inner synergistic extraction from bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE), Journal of Hazardous Materials 182 (2010) p. 447–452.
- 5 Bhattacharjee, S; Gupta, K. K; Chakravarty, S; Thakur, P; Bhattacharyya. G. Separation of iron, nickel and cobalt from sulphated leach liquor of low nickel lateritic oxide ore, separation science and technology, 39: 2, p.413-429.
- 6 Ayanda, O. S; Adekola, F. A; Baba, A. A; Ximba B. J; Fatoki, O. S. Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction, International Journal of Physical Sciences V/v 8(3), p. 89-97, 23 January, 2013.
- 7 Tsakiridis, P. E; Agatzini, S. L. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272, Minerals Engineering 17 (2004) p. 535-543.
- 8 Grimm, R; Kolarik, Z. Acidic organophosphorus extractants – XXV, Properties of complexes formed by Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric Acid in organic solvents, Journal Inorganic Nuclear Chemical. 1976, vol 38, p. 1493-1500.
- 9 Grimm, R; Kolarik, Z. Acidic organophosphorus extractants – XIX, Extraction of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Journal Inorganic Nuclear Chemical. 1974, Vol. 36, p. 189-192.
- 10 Preston, J. S. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorous acid – I comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems, Hydrometallurgy 9, 1982, p. 115-133.

- 11 Tait, B. K. Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 32 (1993) p. 365-372.
- 12 Sarangi, K; Reddy, B. R; Das, R. P. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their Mixtures, *Hydrometallurgy* 52 (1999). P. 253–265.
- 13 Devi, N. B; Nathsarma, K. C; Chakravorty, V. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, *hydrometallurgy* 54 (2000), p. 117-131.
- 14 Devi, N. B; Nathsarma, K. C; Chakravorty, V. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, *hydrometallurgy* 48 (1998), p. 47-61.
- 15 Begum, N; Bari, F; Shamsul, B. J; Hussin, K. Solvent extraction of copper, nickel and zinc by Cyanex 272, *International Journal of Physical Sciences* Vol. 7(22), 2012, p.2905-2910.
- 16 Guimarães, A. S; Silva, P. S. and Mansur, M. B. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solution by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10, *Hydrometallurgy*, 150, p. 173-177, 2014.
- 17 Ndlovu, B; Mahlangu, T. Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-LIX®84-IC system, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa.
- 18 Preez, A. C; Preston, J. S. Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese by solvent extraction with synergistic mixtures of carboxylic acids, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2004, p.333-338.
- 19 Parhi, P. K; Panigrahi, S; Sarangi, K; Nathsarma, K. C. Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using Cyanex 272, *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 310–317.
- 20 Tian M; Jia Q; Liao W. Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302, *journal of rare earths*, Vol. 31, No. 6, 2013, P. 604-608.

- 21 Abreu, R. D; Morais, C. A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents, *Minerals Engineering* 61 (2014) 82–87.
- 22 Sole, K. C. Solvent extraction of first-row transition metals by thiosubstituted organophosphinic acids.; doctoral Thesis, The University of Arizona, 1993.
- 23 Darvishi, D; Haghshenas, D. F; Keshavarz Alamdari,T; Sadrnezhad, S. K; Halali, M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 227–238.
- 24 Staszak, K; Regel-Rosocka, M; Wieszczycka, K; Burmistrz, P. Copper(II) sulphate solutions treatment by solvent extraction with Na-Cyanex 272, *Separation and Purification Technology* 85 (2012) 183–192.
- 25 de Andrade, M. L. A; Cunha, L. M. da S; Vieira, J. R. M; Monteiro, M. M., A Indústria do Níquel no Brasil e no Mundo, Uma visão geral, *Revista do BNDES*, Rio de Janeiro, vol 2, No. 3, 1995, p.98-126.
- 26 Lisboa, F. D. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etilica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel, Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, 2010. p. 8,9.
- 27 Nikel, <http://www.vale.com/PT/business/mining/nickel/Paginas/default.aspx>, acesso em 07-08-2014.
- 28 Produção e consumo de níquel, <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/nickel/production-and-consumption/>, acesso em 09-09-2013.
- 29 Kuck, P. H. Nickel, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2003, p. 52.1-52.26
- 30 Dalvi, A. D; Gordon B. W; Osborne, R. C. The Past and the Future of Nickel Laterites, PDAC 2004 International Convention.
- 31 Mudd, G. M. Nickel Sulfide vs Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains. Proc. “48th Annual Conference of Metallurgists”, Canadian Metallurgical Society, Sudbury, Ontario, Canada, August 2009.
- 32 British Geological survey, mineral profile - nickel, 2008. www.mineralsuk.com acesso em março 2014.
- 33 De Farias, J. O. G., Relatório Técnico 24, Perfil da Mineração de Níquel, 2009.

- 34 U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2016, p 115.
- 35 Wedderburn, B. Nickel laterite processing, a shift toward heap leaching. ALTA Conference, 2009.
- 36 Gupta, C. K. Chemical Metallurgy: Principles and Practice, 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, p. 66-67
- 37 Brand. N. W; Butt, C. R. M; Elias M. Nickel laterites: classification and features. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 17 (4), p.81-88.
- 38 <http://www.thecdi.com/about-cobalt> acesso em 24-06-2013
- 39 Kapusta, J. P. T. Cobalt Production and Markets: A Brief Overview, JOM, October 2006, p.33-36.
- 40 Cobalt supply and demand 2011, <http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/Cobalt%20Facts-Supply%20%20Demand-2011.pdf> , Acesso em 20-08-2014.
- 41 Nayl, A. A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336, Journal of Hazardous Materials 173 (2010) p. 223-230.
- 42 Kislik, V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches, First Edition, Elsevier B.V. p. 240,241, 2012.
- 43 Ritcey, G. M. Solvent extraction principles and applications, to process metallurgy, vol.1, Ottawa Canadá, 2 edição, p. 33-67.
- 44 McNaught A. D. and Wilkinson A. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the "gold book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). On-line version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by Nic, M., Jirat, J., and Kosata, B., updates bompiled by Jenkins, A.
- 45 Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin G. R. Solvent extraction, principles and practice, 2 ed. Marcel Dekker Inc, 2004, p. 289.
- 46 Rao, S. R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes, vol. 7, 2006, Elsevier, capítulo 4.1st edition, Montreal Canada.

- 47 Jackson E. Hydrometallurgical extraction and reclamation, Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, 1986, p. 110-111.
- 48 Ritcey, G. M. Solvent extraction principles and applications, to process metallurgy, vol.1, Ottawa Canadá, 2 edição, p71-72, 128-129.
- 49 Gupta, C. K. Chemical Metallurgy: Principles and Practice, 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, p. 513, 514.
- 50 Barbosa, J. P; El-nagar, M. M; Villas, B. R. C; Ferreira, R. C. H. Associação Brasileira de Metais ABM, Hidrometalurgia, pag 73-74, 1982, São Paulo.
- 51 Ashbrook, A. W. Chelating reagents in solvent extraction processes: the present position, Coordination Chemistry Reviews, 16 (1975) p. 285-307.
- 52 Ramachandra, R. B; Neela, P. D. Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I, Separation and Purification Technology 45 (2005) 163–167.
- 53 Parija, C; Bhaskara Sarma, P. V. R. Separation of nickel and copper from ammoniacal solutions through co-extraction and selective stripping using LIX84 as the extractant, Hydrometallurgy 54 2000 195–204.
- 54 Ritcey, G. M. Solvent extraction principles and applications, to process metallurgy, vol.1, Ottawa Canadá, 2 edição, p20-23.
- 55 Staszak, K; Prochaska, K. Investigation of the interaction in binary mixed extraction systems by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Hydrometallurgy 90 (2008) 75–84.
- 56 <https://www.alfa.com/en/catalog/17723>, acesso em 16 de janeiro de 2015.
- 57 Technical brochure, D2EHPA Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, RHODIA.
- 58 Lo T. C; Baird M. H. I; Hanson C. Handbook of solvent extraction. New York: Wiley-Interscience; 1983.
- 59 Dominic E. M; Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones; Primeira edição, cap 14. p.460, Santiago de Chile.
- 60 Technical brochure, Cytec, Cyanex 272 extractant. Disponível em: <http://www.cytec.com/sites/default/files/datasheets/CYANEX%20272%20Brochure.pdf>.
- 61 Technical Brochure, Versatic 10, 1993.

- 62 Hanson, C. Recent advances in liquid-liquid extraction, chapter 2. the chemical of solvent extraction. 1971, p. 25.
- 63 Cheng, C. Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime, *Hydrometallurgy* 84 (2006) p. 109–117.
- 64 Barnard, K. R; Turner, N. L. The effect of temperature on hydroxyoxime stability in the LIX 63 – Versatic 10 – tributyl phosphate synergistic solvent extraction system under synthetic nickel laterite conditions, *Hydrometallurgy* 109 (2011) p. 245–251.
- 65 Miller, F. Carboxylic acid as metal extractants, *Talanta*, Vol 21, (1974), p 685-703.
- 66 Doyle, F. M; Pouillon, D; and Villegas, E. A. Solvent extraction metals with carboxylic acid – Coextraction of base metals with Fe(III) and characterization of selected carboxylated complexes. *Hydrometallurgy*, 19 (1988), p.289-308.
- 67 Zhu, Z; Zhang, W; Pranolo, Y; Cheng, C. Y.. Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction. *Hydrometallurgy* 127–128 (2012) p. 1–7.
- 68 Mihaylov, I. Solvent Extractants for Nickel and Cobalt: New Opportunities in Aqueous Processing, *JOM* • July 2003, pag. 38-42.
- 69 Jones D. L, McCoy, T. M, Mayhew, K. E, Cheng, C. Y, Barnard, K. R, Zhang, W. A new process for cobalt-nickel separation, *ALTA* 2010, p. 1-19.
- 70 Flett, D. S. Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review, *Chemistry for sustainable development* 12, (2004), p.81-91.
- 71 Kislik, V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches, First Edition, Elsevier B.V. (2012) p. 200, 202.
- 72 Luo L; Wei, J. H; Wu, G; Toyohisa, F; Atsushi, S. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solution using PC88A, *transaction of nonferrous metals society of china*, 16, 2006, p. 687-692.
- 73 Zhang, W; Pranolo, Y; Urbani, M; Cheng, C. Y. Extraction and separation of nickel and cobalt with hydroxamic acids LIX®1104, LIX®1104SM and the mixture of LIX®1104 and Versatic 10, *Hydrometallurgy* 119-120 (2012) p.67-72.

- 74 Cheng, C. Y; Boddy, G; Zhang, W; Godfrey, M; Robinson, D. J; Pranolo, Y; Zhu, Z; Wang, W. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1- selection of a synergistic SX system, *Hydrometallurgy* 104 (2010) p.45–52.
- 75 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*, 2015.
- 76 De Souza, F.M A. Extração por Solventes Sinérgica aplicada à Separação Níquel/Cálcio utilizando-se os extratantes Cyanex 272 e D2HEPA, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais*, 2015.
- 77 Voorde, I. V. Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane technologies, *Tese de Doutorado, Department Industrieel Ingenieur, Vakgroep Chemie-Biochemie, Ghent University, Belgica*, 2008.
- 78 Sole, K. C., Hiskey, J. B. Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. 1995.*Hydrometallurgy* 37, 129-147.
- 79 Cotton, F. A., Wilkinson, G., 1988. *Advanced inorganic chemistry – Fifth edition*. John Wiley & Sons, Inc. New York. ISBN: 0-471-84997-9
- 80 Barnes, J. E; Setchfield, J. H; Williams, O. R. Solvent extraction with Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid; a correlation between selectivity and The structure of the complex, *journal inorganic Nuclear chemical*. 1976. Vol. 38, p. 1065-106.
- 81 Preston J. S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, 14 (1985) p. 171-188.
- 82 Sato T; Nakamura, T. The complexes formed in the divalent transition metal-sulphuric acid-di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid extraction systems – cobalt II, nickel II and copper II complexes, *journal of inorganic nuclear chemical*, Volume 34, p. 3721-3730, 1972.
- 83 Novatski, A. Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com TiO₂. *Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá*. 2006. p. 16.
- 84 Morais, B. S; Mansur, M. B. Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane, *Hydrometallurgy* 74 (2004) p.11– 18.

- 85 Staszak, K; Regel-Rosocka, M; Wieszczycka, K; Burmistrz, P. Copper(II) sulphate solutions treatment by solvent extraction with Na-Cyanex 272, Separation and Purification Technology 85 (2012) 183–192.
- 86 Darvishi, D; Haghshenas, D. F; Keshavarz Alamdari, E; Sadrnezhad, T. S. K; Halali, M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, Hydrometallurgy 77 (2005) p. 227–238.
- 87 Mendoza, Y. Z. Precipitación de materiales magnéticamente suaves mediante despojado hidrolítico, Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico Nacional, Mexico D. F. 2005.
- 88 Colthub, N. B, Daly, L. H, Wiberley, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2 ed. ACADEMIC PRESS, INC. Ill, New York 1975, p279.
- 89 Doyle-Garner F. M, Monhemius A. J. Mixed Iron--Nickel Complexes In Versatic 10 Solutions. Hydrometallurgy, 13 (1985) 317-326.
- 90 Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. second edition, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 91 Palacios E. G., Juárez-López G, Monhemius A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. Hydrometallurgy 72 (2004) p.139 – 148.
- 92 Crabtree, H. E. and Rice, N. M. A spectrophotometric study of the organic phase complexes formed in the extraction of cobalt(II) with carboxylic acids, Proceedings International Solvent Extraction Conference ISEC '74, Vol. 1, Soc. Chem. Ind., London, 1974, p. 791-822.
- 93 Stefanakis, M. I. and Monhemius, A. J. Determination of organic phase complexes formed on extraction of iron(III) from aluminium nitrate solutions with Versatic 10, Hydrometallurgy, Volume 15, Issue 1, October 1985, P. 113 139.
- 94 Sole K. C; Brent Hiskey, J. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants, Hydrometallurgy, 30 (1992) p. 345-365.
- 95 Sinha, M. K; Sahu, S. K; Meshram, P; pandey, B. D; Kumar, V. Solvent extraction and separation of copper and zinc from a pickling solution, 15th International Conference on Non-ferrous Metals, Hotel Oberoi Grand, Kolkata, july 8-9,2011.

- 96 Renny, J. S; Tomasevich, L. L; Tallmadge, E. H; and Collum, D. B. Method of Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations in Organometallic Chemistry, *Angew Chem Int Ed Engl.* 2013 November 11; 52(46): 11998–12013.
- 97 Li, Z, Wei, Q; Yuan, R; Zhou, X; Liu, H; Shan, H; Song, Q; A new room temperature ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate as a solvent for extraction and preconcentration of Mercury with determination by cold vapor atomic absorption spectrometry; *Talanta* 71 (2007) 68-72.
- 98 Maldikar, A, L and Thakkar, N. V. Isonitrosoacetophenone thiosemicarbazone as an analytical reagent for extraction and spectrophotometric determination of copper (II); Proceedings of international symposium on solvent extraction september 2002, Bhubaneswar India p.529-537.
- 99 El-Shahawi, M. S; Bashammakh, A. S; Bahaffi, S. O. Chemical speciation and recovery of gold (I, III) from wastewater and silver by liquid-liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta* 72 (2007) p.1494-1499.
- 100 Santanilla, A. J. M. Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, p 84-87, 2012.
- 101 Mayhew, K. E; McCoy T. M; Jones D. L; Barnard K. R; Cheng C. Y; Zhang W, and Robinson D. J., Kinetic Separation of Co from Ni, Mg, Mn, and Ca via Synergistic Solvent Extraction, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29 (2011) p.755-781.
- 102 Cheng C. Y; Urbani M. D; Davies M. G; Pranolo Y; Zho, Z. Recovery of nickel and cobalt from leach solution of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50, *Minerals Engineering* 77 (2015) p. 17-24.
- 103 Guimarães A. S e Mansur M. B. Efeito da temperatura e do diluente na extração por solventes sinérgica de níquel, cálcio e magnésio utilizando-se os extratantes cyanex 272 e D2EHPA, XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Poços de Caldas-MG, p.18-22 de Outubro 2015.
- 104 Manski, R; Bart, H; Gorge, A; Traving, M; Strube, J; and Bäcker, W. Equilibria based on G^E -models in a Co/Ni/ phosphinic acid system, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC 2002, p.161-166.

- 105 Nakamoto, K; Ferraro, J. R; Mason, G. M. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds; Appl. Spectrosc. 23 (1969) p. 521.
- 106 Palacios E. G. Monhemius A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates I. Determination of free acid in solution. Hydrometallurgy 62 2001 135–143.
- 107 Singh, K. K; Pathak, S. K; Kumar, M; Mahtele, A. K; Tripathi, S. C; Bajaj, P. N. Study of Uranium Sorption Using D2EHPA-Impregnated Polymeric Beads, Journal of applied polymer Science, (2013) p.3355–3364.
- 108 Yadav, K. K; Singh, D. K and Singh, H; Francis, S; and Varshney, L. Thermal analysis of polyethersulfone based composite beads encapsulated with di-2-ethyl hexyl phosphoric acid, 18th DAE-BRNS International Symposium on Thermal Analysis, 358 – 360, 2013.