

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E NÍQUEL UTILIZANDO-SE OS EXTRATANTES CYANEX 272 E MISTURA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS¹

Alexandre Silva Guimarães²
 Priscila Siqueira da Silva³
 Marcelo Borges Mansur⁴

Resumo

O comportamento de extração por solventes dos metais cálcio, magnésio e níquel utilizando-se Cyanex 272 (na concentração fixa de 20% v/v) e uma mistura de ácidos carboxílicos (MAC) (em concentrações variáveis entre 0 e 20% v/v) foi investigado no presente estudo. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma solução sintética sulfúrica reproduzindo as condições típicas do processo industrial de lixiviação sobre pressão de níquel. Observou-se que, na ausência de MAC, houve aumento na extração conjunta de magnésio e de níquel pelo Cyanex 272 com o aumento do pH do licor, e extração insignificante de cálcio. Já nos ensaios utilizando-se MAC e Cyanex 272 observaram-se extrações de magnésio e cálcio. A extração de cálcio apresentou ponto de máximo (aproximadamente 40%) na faixa de pH entre 4,0 e 5,4, diminuindo em maiores valores de pH. A maior extração de magnésio (por volta de 86%) foi verificada utilizando-se 5% v/v de MAC em pH = 6,2. O níquel foi extraído em maior quantidade (em torno de 70%) em pH \approx 7,0 com 20% v/v de MAC.

Palavras-chave: Extração por solventes; Níquel; Cyanex 272; Ácidos carboxílicos.

SOLVENT EXTRACTION OF CALCIUM, MAGNESIUM AND NICKEL USING EXTRACTANTS CYANEX 272 AND A MIXTURE OF CARBOXYLIC ACIDS

Abstract

The solvent extraction behavior of metals calcium, magnesium and nickel using Cyanex 272 (at fixed concentration of 20% v/v) and a mixture of carboxylic acids (MAC) (at changing concentrations from 0 to 20% v/v) was investigated in this study. Tests were carried out using a laboratory sulfuric solution thus reproducing typical conditions observed in industrial leaching process under pressure of nickel. In the absence of MAC, nickel and magnesium were extracted together by Cyanex 272 with increasing pH of the liquor, and no significant extraction of calcium was verified. In the tests using MAC 272 and Cyanex, however, magnesium and calcium were extracted. A peak was verified in the extraction of calcium (approximately 40%) around pH range of 4.0 to 5.4, and it decreased at higher pH values. The higher magnesium extraction (nearly 86%) was verified using 5% v/v of MAC at pH = 6.2. Nickel was extracted in larger amount (about 70%) at pH \approx 7,0 with 20% v/v of MAC.

Keywords: Solvent extraction; Nickel; Cyanex 272; Carboxylic acids.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro metalurgista. Mestrando em Eng. Metalúrgica, Materiais e de Minas, UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Graduanda em Engenharia Metalúrgica. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴ Engenheiro químico. Dr. Prof. Associado. Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O níquel é uma espécie metálica de elevado valor agregado. Sua principal aplicação é como elemento de liga em aços inoxidáveis e superligas de níquel. O metal é obtido industrialmente a partir de minérios sulfetados e/ou lateríticos, porém os depósitos sulfetados encontram-se cada vez mais escassos.⁽¹⁾ Este cenário acarreta no aproveitamento de minérios lateríticos, de composição complexa e teores variados de contaminantes em relação aos sulfetados, como uma alternativa para obtenção de níquel purificado e concentrado. O Brasil possui aproximadamente 10 milhões de toneladas de minérios lateríticos de níquel, distribuídos pelos estados de Minas Gerais, Goiás, Pará, Bahia e São Paulo.⁽²⁾

Os metais alcalino-terrosos cálcio e magnésio também possuem larga aplicação industrial. O cálcio metálico é utilizado como agente redutor na preparação de alguns metais como urânio, zircônio, óxido de cálcio (CaO) e está presente na composição de mais de 90% de todos os vidros comercializados.⁽³⁾ O magnésio, quando encontrado na indústria na forma de carbonato de magnésio (MgCO₃), é utilizado na fabricação de material refratário e isolante.⁽⁴⁾

A produção industrial de níquel metálico pode ser realizada via processamento hidrometalúrgico, no qual o minério laterítico é beneficiado e submetido à lixiviação sulfúrica em condições de elevadas temperaturas e pressão em autoclaves, processo denominado HPAL – *High Pressure Acid Leaching*. O licor de lixiviação apresenta elevadas concentrações de níquel (aproximadamente 100 g/L) associado a outros metais como ferro, cobre, magnésio, manganês, zinco, cálcio, e em especial cobalto, que apresenta elevado valor agregado. Após uma etapa de pré-purificação para a remoção de ferro, a purificação dos licores industriais de níquel é realizada utilizando-se a técnica de extração por solventes, que permite produzir metais com elevada pureza, executar separações altamente seletivas em amplas faixas de concentração e teores variados de metais, assim como em larga escala.⁽⁵⁾

A técnica é particularmente indicada para sistemas de difícil separação como níquel-cobalto, zinco-cádmio, terras raras, urânio, etc.⁽⁶⁾

A extração por solventes aplicada a processos hidrometalúrgicos é utilizada para separar espécies metálicas contidas em uma solução líquida aquosa, neste caso, o licor sulfúrico de lixiviação, mediante contato com outro líquido ou fase orgânica, que é imiscível ou parcialmente miscível na solução aquosa. A fase orgânica, denominada comumente de solvente, contém um ou mais extratante(s) específico(s) solubilizado(s) em um diluente adequado, podendo conter ainda um modificador que é usado para evitar a formação de terceira fase.⁽⁷⁾ No caso específico de licores sulfúricos de níquel, o extratante comercialmente utilizado é o Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), por apresentar elevada seletividade ao cobalto em relação ao níquel,^(8,9) além de extrair ainda zinco, cobre e manganês. O Cyanex 272 é utilizado nos principais processos hidrometalúrgicos de níquel, como é o caso de Bulong (Filipinas), Cawse (Austrália) e Murrin Murrin (Austrália). No Brasil, Cyanex 272 é usado no processo de produção de níquel da Votorantim, em São Paulo. A purificação final do licor, contendo níquel, cálcio e magnésio, porém, é ineficiente com Cyanex 272. Como o desenvolvimento de um novo extratante para extração destes metais é inviável economicamente, em função dos custos envolvidos (estimados em US\$ 3 milhões⁽⁵⁾) e das dificuldades de implementação comercial por parte das indústrias em virtude dos riscos inerentes de rotas não consolidadas, o uso de sistemas extrativos sinérgicos, que são obtidos por meio de misturas entre dois ou mais extratantes comercialmente disponíveis é uma possibilidade técnica e

econômica. Segundo Preston e Du Preez,⁽¹⁰⁾ os ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa apresentam afinidade pelo níquel, logo esta classe de reagente químico pode, juntamente com o Cyanex 272, constituir um sistema extratante sinérgico favorável à purificação dos metais cálcio, magnésio e níquel. Diante do exposto, o presente estudo foi realizado visando avaliar o efeito sinérgico entre o Cyanex 272 e misturas de ácidos carboxílicos na extração por solventes destes metais. Neste caso, entende-se que o licor já passou por etapas prévias de pré-purificação para a remoção seletiva de cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Licor Sintético Sulfúrico

Um licor sintético sulfúrico cuja composição química é mostrada na Tabela 1 foi preparado visando reproduzir o licor HPAL em níveis de concentração similares ao licor industrial após a etapa de purificação preliminar com Cyanex 272. O pH inicial adotado em aproximadamente igual a 4,0 se deve à etapa de purificação de cobalto com Cyanex 272 ocorrer neste patamar.

Tabela 1: Composição química do licor sintético sulfúrico usado no presente estudo

Espécie	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
Concentração (mol/L)	1,500	0,125	0,125	1,750

Os reagentes utilizados (NiSO₄.6H₂O, MgSO₄.7H₂O, CaSO₄.2H₂O, H₂SO₄) são todos de grau analítico (marca Synth) e foram dissolvidos em água destilada. O licor sintético sulfúrico obtido foi então filtrado para remoção de eventuais sólidos em suspensão.

2.2 Fase Orgânica

2.2.1 Cyanex 272

O extratante Cyanex 272 é um composto orgânico derivado de ésteres ortofosfóricos, ácidos fosfóricos e ácidos fosfínicos.⁽⁵⁾ A amostra usada no estudo foi fornecida pela Cytec Canadá, possui peso molecular 290 g/mol e densidade (na temperatura de 24°C) igual a 0,92 g/cm³.

2.2.2 Mistura de ácidos carboxílicos (MAC)

A mistura de ácidos carboxílicos (MAC) usada no presente trabalho foi obtida a partir de óleo de coco, cuja composição típica é mostrada na Tabela 2. Como se pode verificar, o óleo de coco constitui uma fonte natural de ácidos carboxílicos de cadeia carbônica variável, em que quase 90% é constituído por ácidos carboxílicos de cadeia longa (acima de 11 carbonos). Optou-se por trabalhar com os ácidos carboxílicos obtidos a partir do óleo de coco por este ser um material amplamente encontrado em países tropicais como o Brasil.

Tabela 2: Composição típica do óleo de coco

Ácido carboxílico	Fórmula química	Faixa de composição (%/100 g de óleo)
Capróico	$C_5H_{11}COOH$	0,4
Caprílico	$C_7H_{15}COOH$	5,6
Cáprico	$C_9H_{19}COOH$	5,0
Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$	45,8
Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	18,6
Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	8,8
Estearico	$C_{17}H_{35}COOH$	3,4
Oléico	$C_{17}H_{33}COOH$	5,7
Linoléico	$C_{17}H_{31}COOH$	0,9

Fonte: Óleo de coco Copra – Extra Virgem, L: 0449 T. Data de validade: 24 de março de 2014.

Para se obter a MAC a partir do óleo de coco, o seguinte procedimento foi empregado, consistindo em duas etapas principais: Saponificação e Acidificação. Na primeira etapa, obteve-se um sabão ou carboxilato de sódio. Para isso, foram pesados em uma balança analítica 43,96 g de NaOH (marca Synth, grau analítico), que foram dissolvidos em 160 mL de água destilada em um bécker de 1 L. Foram adicionados, sob agitação manual com um bastão de vidro, 220 mL de óleo de coco (marca Capro) e 600 mL de álcool etílico (marca Synth, grau analítico). Em seguida, esta mistura foi transferida para um balão volumétrico de fundo redondo de 2 L, que foi acoplado a um condensador de refluxo e a uma manta aquecedora com um regulador de tensão por 2 horas, conforme ilustrado na Figura 1.

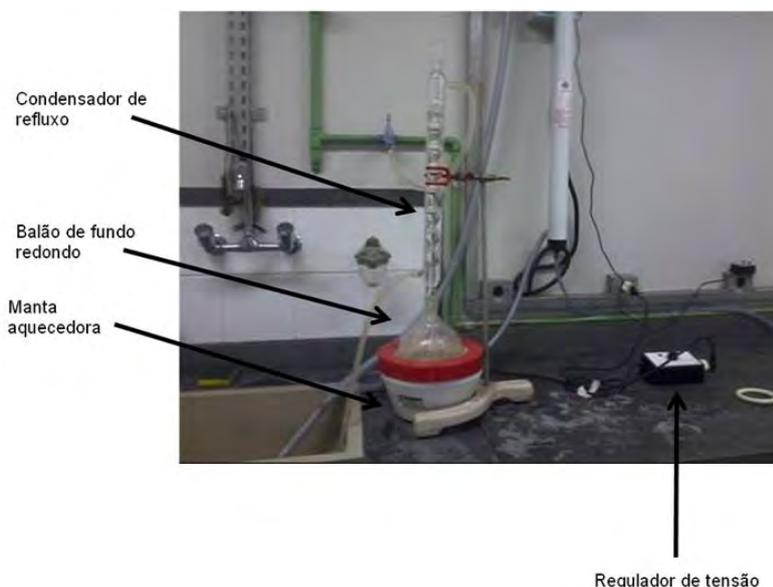


Figura 1: Montagem experimental utilizada na etapa de saponificação.

O líquido amarelo contido no balão foi colocado em um tabuleiro de vidro sobre uma placa aquecedora a 80°C, sob agitação manual, até formar uma pasta branca consistente. Em seguida, o sabão foi secado em uma estufa a 40°C e fragmentado.⁽¹¹⁾ A massa total de sabão obtida e fragmentada foi de 407,1 g. Na etapa de acidificação, preparou-se uma solução ácida com 2 partes de ácido sulfúrico e uma de água (2:1 em volume) em um bécker, que foi resfriado em um banho-maria. Em seguida, a solução ácida foi transferida para uma bureta de 50 mL. Para cada 100 g de sabão foi necessário gotejar 20 mL de solução de H_2SO_4 . Desta forma, foram transferidos 100 g do carboxilato de sódio para uma cuba de 1 L e a

solução ácida foi gotejada enquanto o sabão era agitado manualmente com um bastão de vidro. Ao adicionar mais 100 g de sabão, a cuba foi transferida para um agitador mecânico (marca Ika, modelo RW 20N), que foi ligado a uma velocidade de 300 rpm, mantendo-se o contínuo gotejamento de solução ácida na mistura contida na cuba. Para toda a massa de carboxilato de sódio usou-se um volume total de 80 mL de solução de ácido sulfúrico. Finalizada esta etapa, foi possível distinguir três fases: uma sólida esbranquiçada no fundo do recipiente, uma líquida aquosa e outra líquida oleosa.⁽¹²⁾

A mistura contida na cuba foi filtrada para separar as fases sólida e líquida. Em seguida, as fases líquidas foram adicionadas a um funil de separação e lavadas com um pouco de água destilada. Deixou-se o sistema em repouso por 24 horas. Após a separação das fases, a fase orgânica de aspecto viscoso e amarelo foi centrifugada para a obtenção da mistura de ácidos carboxílicos (MAC).

O Cyanex 272 e a MAC então produzida foram solubilizados em n-heptano (marca Synth, grau analítico) utilizado como diluente. Nenhum modificador foi adicionado para a elaboração da fase orgânica, pois não houve verificação de formação de terceira fase nos ensaios realizados.

2.3 Ensaios de Extração por Solventes

Os ensaios de extração por solventes foram conduzidos mediante a contactação de iguais volumes do licor sintético (fase aquosa, 200 mL) com a fase orgânica (mistura de n-heptano com os extratantes Cyanex 272 e MAC, 200 mL). Diferentes condições de acidez do licor (desde o pH inicial do licor ≈ 4 até $\text{pH} \approx 7$, com incrementos de 0,5 em 0,5) e diferentes concentrações de MAC (0, 5, 10, e 20% v/v) foram avaliadas, mantendo-se constante a proporção dos volumes das fases aquosa e orgânica (razão A/O) no valor unitário e a concentração de Cyanex 272 igual a 20% v/v em todos os ensaios. Este nível de Cyanex 272 foi definido com base em ensaios preliminares.

A montagem experimental utilizada nos experimentos é semelhante àquela empregada em trabalhos anteriores⁽¹³⁾ e encontra-se mostrada esquematicamente na Figura 2. Em cada ensaio, as fases aquosa e orgânica foram transferidas para um reator de 1 L, o qual foi posicionado em um banho-maria digital (marca Kacil, modelo BM-02) com o intuito de se atingir uma temperatura igual a 50°C, similar à utilizada industrialmente. No momento em que as soluções atingiam a temperatura especificada, iniciou-se a agitação das fases com o auxílio de um agitador mecânico (velocidade de 400 rpm, marca Ika, modelo RW 20N) durante 5 minutos. Em seguida, as soluções foram deixadas em repouso por 3 minutos para promover a separação das fases, sendo este tempo suficiente para alcançar o equilíbrio líquido-líquido.⁽¹³⁾

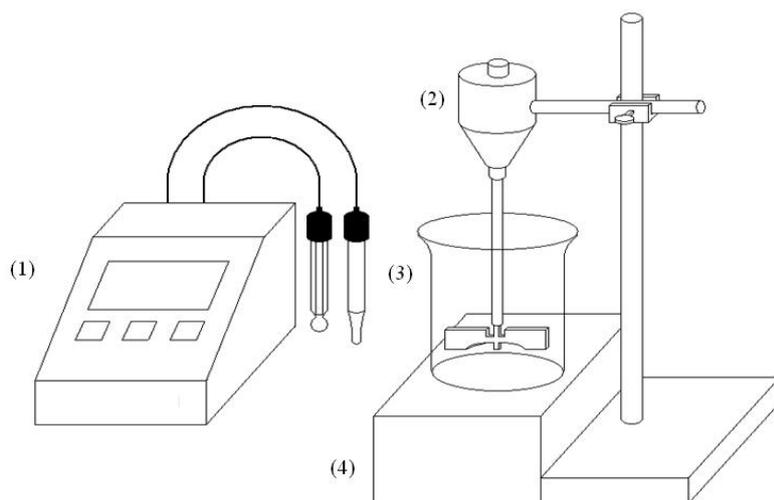


Figura 2: Representação esquemática da montagem experimental utilizada nos ensaios de extração por solventes: (1) pHmetro digital, (2) agitador mecânico, (3) reator de vidro e (4) banho-maria.

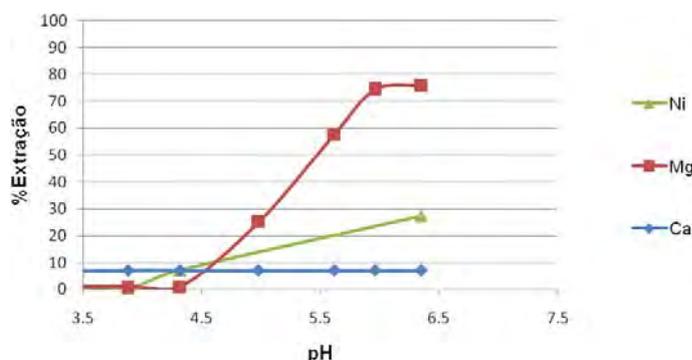
O pH foi medido com o auxílio de um pHmetro (marca Quimis, modelo 0400AS) e alíquotas de 10 mL do licor sulfúrico foram recolhidas em cada valor de pH. Durante a realização dos ensaios, observou-se pequena evaporação do n-heptano da fase orgânica, porém a razão A/O manteve-se inalterada em decorrência da coleta de amostras da fase aquosa. O aumento no pH do licor foi realizado adicionando-se gotas de solução de NaOH (10 mol/L) sob agitação das fases aquosa e orgânica, repetindo-se o mesmo procedimento no nível seguinte de pH.

2.4 Procedimento Analítico

As alíquotas recolhidas do licor sintético (antes e após os ensaios de extração por solventes) foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica, no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas (DEMET/UFMG) utilizando-se um espectrofotômetro (marca GBC, modelo Avanta). A concentração dos metais na fase orgânica foi calculada por balanço de massa a partir dos valores determinados analiticamente na fase aquosa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das extrações dos metais cálcio, magnésio e níquel para os ensaios com Cyanex 272 fixado em 20% v/v variando-se a concentração da MAC em 0, 5, 10 e 20% v/v encontram-se reunidos na Figura 3.



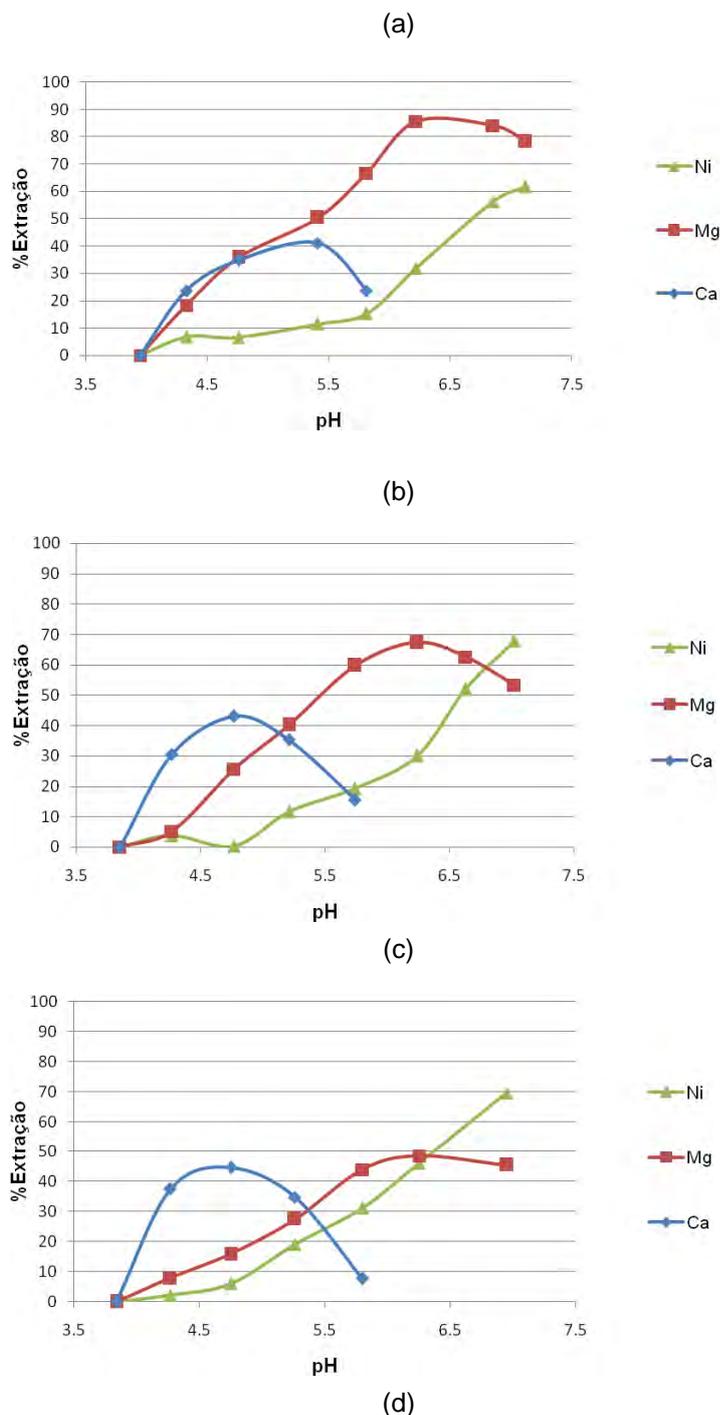


Figura 3: Extração de cálcio, magnésio e níquel em função do pH em diferentes níveis de concentração da MAC mantendo-se a concentração de Cyanex 272 em 20% v/v ($T = 50^{\circ}\text{C}$; relação A/O = 1): (a) 0% v/v de MAC; (b) 5% v/v de MAC; (c) 10% v/v de MAC; e (d) 20% v/v de MAC.

Na ausência de MAC (Figura 3a), observa-se um aumento na extração de magnésio e níquel com Cyanex 272 à medida que se eleva o pH da fase aquosa, sendo este comportamento mais acentuado ao magnésio, cujo nível de extração atingiu aproximadamente 75% em $\text{pH} \geq 6,0$. A extração de cálcio, ao contrário, manteve-se constante e inferior a 10% até $\text{pH} = 6,5$. Os baixos valores do fator de separação $\beta_{\text{Mg/Ni}}$ e $\beta_{\text{Ca/Ni}}$ (definido como $\beta_{A/B} = D_A/D_B$, em que D_A representa o coeficiente de distribuição do metal A, ou seja, a razão entre a concentração do metal A na fase orgânica pela concentração do metal A na fase aquosa, em equilíbrio com a fase

orgânica) mostrados na Tabela 3 comprovam a extração conjunta de magnésio e níquel (alguma separação é observada com o aumento no pH de equilíbrio) e a permanência de cálcio em quase sua totalidade no licor sintético sulfúrico. Estes resultados demonstram a dificuldade observada na prática industrial em se purificar níquel na presença de cálcio e magnésio utilizando-se extração por solventes com Cyanex 272.⁽¹⁴⁾

Tabela 3: Fator de separação $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$ em função da concentração de MAC e pH de equilíbrio

Concentração de MAC (%v/v)	pH de equilíbrio	$\beta_{Ca/Ni}$	$\beta_{Mg/Ni}$
0	4,32	0,05	0,02
	5,62	0,04	1
	6,35	0,06	3
5	4,27	26	4
	5,41	5	11
	6,22	2	12
10	4,77	280	128
	5,74	1	6
	6,24	0	5
20	4,75	13	3
	5,26	2	2
	6,25	0	1

Quando se adicionou MAC ao sistema extrativo juntamente com o Cyanex 272, verificou-se o estabelecimento de um comportamento completamente distinto ao observado quando se utilizou somente Cyanex 272 na fase orgânica. A presença da MAC favoreceu significativamente a extração de cálcio e magnésio em detrimento da do níquel, permitindo que se vislumbre a possibilidade de purificação deste último frente aos metais alcalino-terrosos. No caso do cálcio, à medida que se aumentou a concentração de MAC, sua extração atingiu um ponto de máximo que se deslocou levemente para a esquerda, ou seja, para condições mais ácidas (pH entre 4,5 e 5,0). Tal deslocamento ocorreu devido à maior quantidade de extratante na fase orgânica. O favorecimento da extração de cálcio localizado na faixa de pH entre 4,5 e 5,5 ocorreu em detrimento das extrações simultâneas de magnésio e de níquel nesta faixa de pH. Depois do ponto de extração máxima de cálcio, com a elevação do pH, foi observado um aumento na extração de níquel e uma diminuição da extração de cálcio pela provável preferência dos extratantes Cyanex 272 e MAC em extrair o níquel podendo ter ocorrido uma troca catiônica entre estes dois metais. Já a extração de magnésio diminuiu consistentemente com o aumento na concentração de MAC.

Os valores do $\beta_{Ca/Ni}$ e $\beta_{Mg/Ni}$ são mais elevados (Tabela 3) nos sistemas extratores contendo MAC já que a presença de ácidos carboxílicos desfavoreceu a extração de níquel mais significativamente em relação à extração dos metais alcalino-terrosos. Verificou-se, de uma maneira geral, que a separação do níquel é mais fácil em valores de pH mais ácidos, condição em que a extração dos alcalino-terrosos é favorecida. Os fatores de separação $\beta_{Ca/Ni}$ são máximos em pH igual a 4,27 (5% v/v de MAC), 4,77 (10% v/v de MAC) e 4,76 (20% v/v de MAC) em função da extração majoritária de cálcio em relação ao níquel. O percentual de extração de magnésio atingiu o ápice, em torno de 86%, quando se utilizou 5% v/v de MAC em pH igual 6,22. O aumento da concentração da MAC (em 10 e 20% v/v) acarretou em menores

extrações de magnésio (baixos valores de $\beta_{Mg/Ni}$), ou seja, maiores teores de níquel foram co-extraídos com o magnésio.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se o comportamento da extração por solventes de cálcio, magnésio e níquel a partir de licores sintéticos em níveis de concentração semelhantes aos obtidos no processo HPAL utilizando-se como extratantes Cyanex 272 e uma mistura de ácidos carboxílicos (MAC). As principais conclusões obtidas são as seguintes:

- Na ausência de MAC, há extração conjunta de magnésio ($\approx 75\%$) e de níquel ($\approx 25\%$) em $\text{pH} \geq 6$. O cálcio não foi extraído em quantidade significativa (percentual de extração inferior a 10%) em toda a faixa de pH estudada;
- A adição de MAC, nas concentrações estudadas, extrai preferencialmente cálcio e magnésio em detrimento do níquel, numa faixa de pH entre 4,0-5,4. As extrações de cálcio atingiram um ponto máximo de extração nesta faixa de pH. Contudo, o aumento do pH do licor acima desta faixa, acarretou em um decréscimo na extração de cálcio, prejudicando sua separação frente ao níquel. O magnésio foi extraído em maior quantidade ($\approx 86\%$) no sistema extrativo contendo 5% v/v de MAC em pH igual a 6,2. A extração desta espécie metálica tende a diminuir em elevadas concentrações de MAC. As extrações de níquel foram favorecidas pelo aumento da concentração da MAC. Maiores teores de níquel ($\approx 70\%$) foram extraídos em pH igual a 6,95 (20% v/v de MAC);
- O sinergismo entre Cyanex 272 e MAC provocou suaves deslocamentos para esquerda das curvas de extração de cálcio em condições mais ácidas (pH entre 4,5 e 5), à medida que se aumentou a concentração de MAC. Já as curvas de magnésio, ao contrário, deslocaram-se para a direita.
- Nas condições estudadas, observa-se a possibilidade de purificação do licor de níquel mediante a extração do cálcio e do magnésio. Esta opção é vantajosa do ponto de vista de consumo de extratante, pois a concentração inicial do cálcio e do magnésio é 12 vezes inferior à do níquel. Porém, a extração de cálcio e magnésio deve ocorrer em baixas quantidades para evitar que a viscosidade da fase orgânica aumente de forma significativa podendo ocasionar sua solidificação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Cytec pelo fornecimento de Cyanex 272 e ao Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG pelas análises realizadas. Agradecem também o apoio financeiro do CNPq (CT-Mineral, Processo 550243/2011-9), FUMP/UFMG, Fapemig, Capes e INCT-Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade www.acqua-inct.org).

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, S.M.B. Estágio atual acerca do minério laterítico de níquel no Brasil e no mundo. *Revista IG*, v. 11, p. 49-57, 1990.
- 2 *Instituto de Metais não ferrosos*. Disponível em: www.icz.org.br/portaldoniquel/mercado-brasil.php. Acesso em: 4 mar. 2013.

- 3 PEIXOTO, E.M.A. Elemento químico. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n. 20, nov. 2004. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a12.pdf>. Acesso em: 4 mar. 2013.
- 4 PEIXOTO, E.M.A. Elemento químico. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n. 12, nov. 2000. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a11.pdf>. Acesso em: 4 mar. 2013.
- 5 RITCEY, G.M., ASHBROOK. A.W. Solvent extraction – Principles and applications to process metallurgy. *Journal of Organometallic Chemistry*, v.1-2, 376p, 1984.
- 6 LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C. *Handbook of solvent extraction*. USA: John Wiley & Sons, 1983.
- 7 MANTUANO, D.P. et. al. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 1510-18, 2008.
- 8 DEVI, N., NATHSARMA, K., CHAKRAVORTTY, V. Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, v.49, p. 47-61, 1998.
- 9 FLETT, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 609, p. 2426-38, 2005.
- 10 PRESTON, J., DU PREEZ, A. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, v.58, p. 239-50, 2000.
- 11 FORTE, K.R., Extração de metais pesados utilizando microemulsão. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 95p. 1998.
- 12 SANTANA, D.C, Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes. Tese de Doutorado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 136p. 2008.
- 13 MANSUR, M.B., MORAIS, B.S. Characterization of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy*, v. 74, p. 11-18, 2004.
- 14 NDLOVU, B., MAHLANGU, T. Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-Lix[®] 84 IC system. *Template Journal*, v. 108, p. 223-27, 2008.