

# Precipitação de hematita de solventes orgânicos

Luiz Alberto Teixeira \*  
A. John Monhemius \*\*

1. INTRODUÇÃO
2. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL
3. RESULTADOS
4. DISCUSSÃO
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS
6. BIBLIOGRAFIA

\* Professor do Depto. de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ

\*\* Professor do Dept. of Metallurgy and Materials Science - Imperial College



## Resumo

O processo de precipitação de hematita a partir de soluções do solvente orgânico ácido Versático (Shell) é apresentado como uma possível forma de remoção de ferro de soluções de lixiviação.

Fatores que afetam a taxa da reação de precipitação:

$2 \text{FeR}_3(\text{org}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3(\text{HR})_2(\text{org})$   
foram investigados.

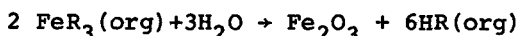
Ficou evidenciado que a reação pode se iniciar tanto por nucleação homogênea quanto por nucleação heterogênea na superfície de sementes de precipitação dependendo do grau de carregamento do ferro no solvente.

O programa experimental conduzido de acordo com um planejamento fatorial sequenciado permitiu formular um modelo semi-empírico para cada mecanismo de precipitação.

## 1. Introdução

Em 1978, Thorsen e Monhemius (1) desenvolveram um processo pelo qual óxidos ou hidróxidos podem ser precipitados de soluções orgânicas de ácidos carboxílicos carregadas com metais, por reação com água a temperaturas elevadas.

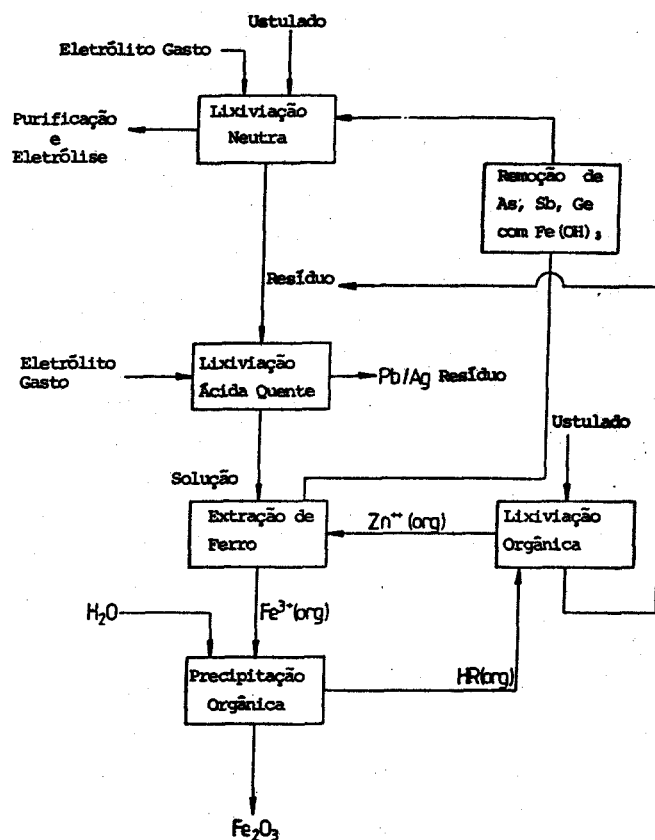
No caso de Fe(III) extraído em ácido Versático em querosene, a reação produz hematita e regenera o ácido carboxílico:



Esse processo pode ser acoplado a um circuito de lixiviação orgânica e extração por solventes, o qual, por exemplo, integrado no processo de extração eletrolítica do zinco poderia prover um meio de remoção eficiente para o ferro na forma de um subproduto reciclável. Esta aplicação está ilustrada na Figura 1 na forma de um fluxograma conceitual. As etapas de lixiviação orgânica de ustulados de zinco e extração de Fe(III) com carboxilatos de zinco, apesar de não se conhecerem ainda aplicações industriais, já foram estudadas em laboratório por alguns autores (2,3,4).

O ustulado de zinco é inicialmente lixiviado com uma solução de ácido Versático (nome comercial da Shell para um ácido monocarboxílico de cadeia saturada e ramificada, com 10 átomos de carbono), 30% v/v em um diluente tipo querosene (ex. Escaid 110 ou Sehlisol). Os produtos desta operação são: na fase líquida o sal orgânico de zinco (carboxilato) e na sólida

Figura 1 - Remoção do ferro por extração e precipitação orgânica de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na hidrometalurgia do zinco.



um resíduo não atacado contendo essencialmente ferritas de zinco. Cobre e cádmio também são extraídos na fase orgânica, mas não o ferro.

A lixiviação orgânica pode ser operada com ou sem a presença de fase aquosa, entretanto para melhor rendimento, parece essencial que o ustulado seja alimentado na forma de polpa em meio sulfúrico afim de preservar sua característica hidrofílica. A taxa de lixiviação é altamente dependente da temperatura. A 60°C, uma recuperação de 73% pode ser conseguida numa operação contínua em três estágios e um tempo de residência total de 1 hora.

O resíduo contendo ferritas de zinco é transferido para a etapa (convencional) de lixiviação ácida a quente para dissolução do zinco (e também do ferro). A solução produzida é submetida à extração por solventes do ferro com o solvente carregado de zinco proveniente da lixiviação orgânica. Três estágios são suficientes para a extração, podendo ser seguidos por um estágio adicional de lavagem antes do "stripping" do ferro se houver necessidade. Mantendo-se o pH em torno de 3,0 nos misturadores, evita-se a precipitação de hidróxido férrico. Tempos de residência da ordem de 3 minutos são suficientes para reduzir a concentração de ferro na lixívia para valores abaixo de 0,1 g/l. Essa solução retorna então para a lixiviação neutra do ustulado, como no processo convencional.

A última etapa desse processo consiste no "stripping" do ferro do solvente por precipitação de hematita e simultânea regeneração do solvente para a forma ácida, que é então retornado para a etapa de lixiviação orgânica do ustulado.

Ao contrário dos resíduos de ferro produzidos por precipitação em soluções aquosas-jarrosita, goetita e hematita, a hematita precipitada de solventes orgânicos será livre de contaminação inorgânica, desde que o ferro seja previamente extraído de modo seletivo na fase orgânica. Desse modo, essa hematita pode ser subsequente processada para outros fins tais como a indústria de pigmentos ou a fabricação de pós de ferro de alta pureza. Já os resíduos produzidos pelos processos convencionais de remoção de ferro por precipitação seletiva em meio aquoso, são em todos os casos descarregados sobre o meio ambiente. Como normalmente apresentam elevados níveis de impurezas não são reciclados e acabam se constituindo de um estorvo para as usinas que os produzem e os tem que acumular sob grandes cuidados de evitar riscos de vazamentos.

A Tabela I apresenta composições e quantidades comparativas dos resíduos de ferro atualmente produzidos.

Apesar de exemplificada na produção de zinco a remoção de ferro por extração por solventes e precipitação de hematita tem potencial de aplicação generalizado em hidrometalurgia.

O presente trabalho tratou do estudo da reação de precipitação de hematita de ácido Versático em Escald 110 carregadas com Fe

Tabela I. Contaminação de Resíduos de Ferro de Processos Convencionais de Precipitação (5)

Processo	Jarrosita	Goetita	Hematita
% Resíduos/ Concentrado	0,4	0,25	0,18
% Fe	25 - 28	40 - 45	58 - 60
% Zn	4 - 6	5 - 8	0,5 - 1
% Pb	0,2 - 2	2,2	?
% Cd	0,05 - 0,2	0,05	?
% As	0,3	0,6	?
% S	10 - 12	2,5 - 5	3

(III). Foram investigados os efeitos das variáveis: (temperatura 135 - 170°C), concentração de extratante (20 - 50% v/v), concentração de ferro no solvente (7 - 20 g/l), e adição de semente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 - 200% peso). O volume de H<sub>2</sub>O para reação e a agitação na autoclave foram mantidos constantes em um patamar de ausência de efeito na cinética de precipitação.

## 2. Execução experimental

Detalhes de toda a execução experimental desde trabalho, incluindo técnicas analíticas empregadas, estão disponíveis em uma publicação anterior do autor (6).

As soluções de solvente orgânico carregado de ferro foram preparadas por extração por solventes de Fe(III) em meio clorídrico com o sal de cálcio do ácido Versático 10 em Escald 110. Este último era previamente obtido por dissolução direta de CaO em ácido Versático. Após a extração do ferro, o solvente era lavado continuamente a pH=4 com água destilada, e finalmente era filtrado por papel "separador de fases" para remoção de água entranhada.

As experiências cinéticas foram conduzidas em uma autoclave de 300ml de capacidade. Esta era equipada com um agitador de acoplamento magnético de velocidade variável, um sistema de coleta de amostras, e um reservatório aquecido de 60ml de onde a água podia ser injetada na autoclave sob pressão.

Todas as corridas iniciavam com a injeção de água na autoclave contendo o solvente carregado de ferro (mais em alguns casos semente de precipitação), estando tanto a água quanto o solvente à temperatura da reação. A velocidade de precipitação era acompanhada pela coleta de uma série de amostras (2 a 3ml) de fase orgânica a intervalos de tempo. As amostras eram imediatamente filtradas a vácuo e os líquidos separados para posterior análise de ferro.

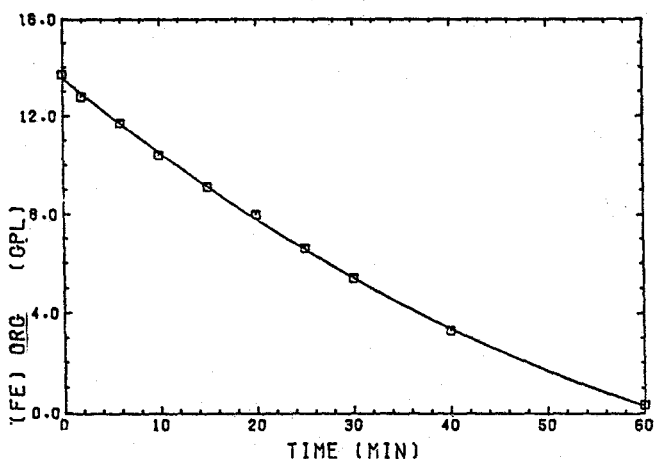
Para a análise cinética da reação foi empregado o método das velocidades iniciais. Os resultados de [Fe] versus t obtidos de

cada corrida eram adequadamente ajustados por uma curva polinomial de expressão:

$$[\text{Fe}]_t = [\text{Fe}]_0 - r_0 t + \alpha t^2$$

onde  $[\text{Fe}]_t$  é a concentração de ferro no solvente no instante  $t$ ,  $[\text{Fe}]_0$  é a concentração inicial,  $r_0$  é velocidade inicial de precipitação e  $\alpha$  uma constante positiva. A qualidade do ajuste era julgada pelo coeficiente de correlação ao quadrado  $R^2$  que na maioria dos casos era maior do que 99%, e por testes "t" dos coeficientes, particularmente  $r_0$ . Este na maioria dos casos era maior do que 10. A concordância entre os valores de  $[\text{Fe}]_0$  obtidos por análise e previstos pelo polinômio de ajuste eram melhores do que 1,5%. Um exemplo dessas curvas cinéticas ajustadas e desenhadas em computador é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Curva de precipitação ajustada -  $T = 140^\circ\text{C}$ ,  $[\text{V}] = 33\%$ ,  $S = 100\%$



### 3. Resultados

Experiências preliminares estabeleceram que a razão água/oxigênio não afeta a taxa de precipitação na faixa 1:10 - 1:40. Todas as demais corridas foram executadas com uma razão de fases de 1:20 (10ml de água para 200ml de solvente). Foi também inicialmente estabelecido que a taxa de reação era independente da agitação na faixa de 800 a 1200 rpm. A agitação foi mantida em 1000rpm nas experiências subsequentes.

Os efeitos das variáveis: temperatura ( $T$ ), concentração de ferro ( $[\text{Fe}]$ ), concentração de extratante ( $[\text{V}]$ ), e superfície de precipitação ( $S$ ), e de suas possíveis interações, na cinética de precipitação foram quantificados por meio de um conjunto de pequenos programas fatoriais interligados conduzidos seqüencialmente. Essa programação e sua análise de significância de efeitos é omitida a bem de brevidade. Os resultados dessa análise são entretanto sumarizados a seguir.

Os efeitos encontrados como significativos foram:  $T$ ,  $[\text{V}]$ ,  $[\text{Fe}]$ ,  $S$ ,  $[\text{V}]$   $[\text{Fe}]$  e  $[\text{Fe}]S$ . Todas as demais interações apresentaram magnitude comparável ao erro experimental estimado pela repetição de algumas corridas.

Dois modos distintos de precipitação foram observados, independência da velocidade da reação com relação à adição de semente de precipitação em solventes altamente carregados com ferro ( $\text{Fe}/\text{V} > 0,17$ ), e dependência linear em corridas executadas com solventes pouco carregados.

As energias de ativação aparentes desses dois modos de precipitação foram calculadas, tendo-se encontrado:  $E_a = 91 \text{ kJ/mol}$  (homogêneo) e  $E_a = 124 \text{ kJ/mol}$  (heterogêneo). Esses valores são ambos típicos de controle cinético por etapas de reação química.

### 4. Discussão

Análises das soluções orgânicas por espectroscopia no infra-vermelho conduzidas neste trabalho a altas temperaturas ( $75 - 150^\circ\text{C}$ ) e por outros autores a temperaturas ambientes (7,8) revelaram que as soluções são compostas de moléculas livres dimeras e monômeras do ácido carboxílico (ácido Versático, representado "HV"), e de uma distribuição de complexos de ferro. Estes podem apresentar diferentes graus de solvatação com moléculas de "HV", hidratação, coordenação com íons "V" e  $\text{OH}^-$ , além de polimerização.

Sugere-se então que alguns desses complexos representados  $(\text{Fe}-\text{V})_{\text{hom}}$  teriam características estruturais tais que lhes seria facilitado engajar em hidrólise homogênea. Esse tipo de complexo só existiria em concentrações apreciáveis em soluções que estivessem altamente carregadas de ferro. Em soluções fraca ou moderadamente carregadas a predominância de complexos seria um outro tipo  $(\text{Fe}-\text{V})_{\text{het}}$ , que só poderia ser hidrolisado cataliticamente na superfície da semente de precipitação.

A ausência de efeitos da razão água/orgânico e da agitação (nas faixas de operação), na velocidade de precipitação, afastou a hipótese de em algum caso ser o controle (da reação) químico-interfacial líquido/líquido, indicando assim que a hidrólise ocorre com água que se dissolve na fase orgânica.

Os dois modos distintos de precipitação são então, no caso de elevado carregamento de ferro no orgânico-homogêneo, e no caso de baixo carregamento-catalítico heterogêneo na superfície da semente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em contato com o solvente orgânico. Essa existência de dois mecanismos por si acarreta na provável existência de interações da variável  $S$  com as Variáveis  $[\text{Fe}]$  e  $[\text{V}]$ , além de naturalmente explicar a significância do efeito da variável  $S$ .

Com relação à significância do efeito da variável  $[\text{Fe}]$ , confirmou-se um esperado efeito positivo já que o  $\text{Fe}(\text{III})$  é um dos participantes da reação.

Com relação à significância do efeito da variável  $[\text{V}]$ , deve ser notado que essa não é uma variável cinética como tal, mas sim uma variável operacional conveniente. As espécies que efetivamente participam da reação são os complexos  $\text{Fe}-\text{V}$  e moléculas do

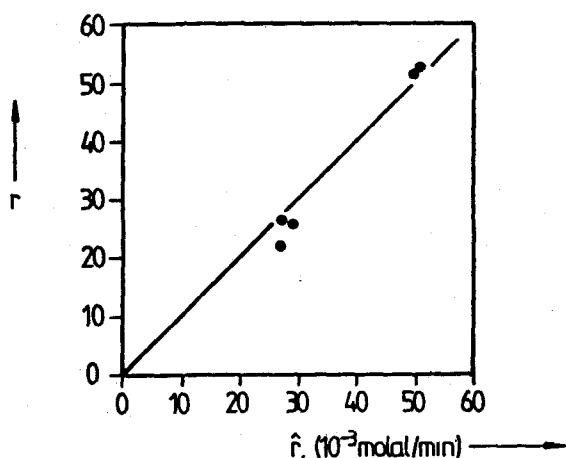
ácido livre HV e  $(HV)_2$ , além de  $H_2O$ . Assim, interpreta-se a existência dos efeitos  $[V]$  e da interação  $[Fe][V]$  como sendo manifestações da complexidade da distribuição de espécies portadoras de Fe(III) e V(I) em solução, e de seus verdadeiros efeitos na cinética da precipitação.

Com base nessas considerações decidiu-se então adotar uma estratégia de modelagem da cinética de precipitação envolvendo as variáveis: T,  $[Fe]$ ,  $[HV]$  e S, modelando-se separadamente os dois modos distintos de precipitação. Para tal foi então necessário medir as concentrações de HV livre nas amostras das corridas, o que foi feito por espectroscopia no infra-vermelho às temperaturas de precipitação. Foi medida também a constante de dimerização do ácido Versático  $2HV = (HV)_2$  em função da temperatura.

#### 4.1. Modelo de precipitação homogênea

Precipitação homogênea só foi observada em duas das sete diferentes composições de soluções orgânicas examinadas no programa experimental, a  $140^\circ C$ . Essa limitação na quantidade de dados cinéticos consequentemente permitiu somente o exame de equações cinéticas muito simples. Tendo em vista que as precipitações sempre se mostraram irreversíveis, sugeriu-se um modelo puramente empírico do tipo:  $r = k [Fe]^n$ . Foi constatado que para  $n=2$  obtinha-se um ajuste aceitável dos resultados experimentais. Na figura 3 é mostrada a correlação de velocidades iniciais de precipitação medidas experimentalmente e calculadas pelo modelo. Análise mostraram que não há "falta de ajuste" significativo a 95% ( $\alpha = 0,05$ ). Esse modelo poderia ser interpretado como correspondendo a uma etapa de reação bimolecular envolvendo dois complexos do tipo  $(Fe-V)_{hom}$ , não se podendo deixar de ressaltar que essa interpretação é bem especulativa.

Figura 3 - Velocidades medidas versus previstas - modelo homogêneo



#### 4.2. Modelo de precipitação heterogênea

A elaboração de um modelo de feição mecanística para o modo heterogêneo de

precipitação consistiu do exame sistemático e completo feito em computador, de todas as possíveis formas que a seguinte equação cinética geral poderia assumir:

$$r = d[Fe]/dt = \frac{k_1 S [Fe]^m}{(1+k_2 [Fe]^a + k_3 [HV]^b + k_4 [(HV)_2]^c)^n}$$

com:  $m = 0, 1/2, 1$  e  $2$   
 $a, b, c = 1/2$  e  $1$   
 $n = 1, 2$  e  $3$

Este tipo de equação representa a cinética de um conjunto de mecanismos Langmuir-Hinshelwood. As etapas controladoras podem ser tanto a adsorção de um reagente, quanto a reação química na superfície, bem como a dissorção de um produto, dependendo de que valores característicos os expoentes  $a, b, c, m, n$  assumem. Nesses mecanismos, as etapas de adsorção e dissorção são representadas por isotermas de Langmuir.

Para o caso particular da reação de precipitação do  $Fe_2O_3$  foram feitas as seguintes suposições: (i) A etapa de reação superficial é irreversível; (ii) A concentração superficial de  $H_2O$  é constante; (iii) O espectro de complexos de ferro que participam na precipitação heterogênea pode ser representado por um único complexo  $(Fe-V)_{het}$ , cuja concentração é proporcional ao  $[Fe]_{total}$ ; (iv) A adsorção de hidrocarbonetos saturados do diluente Escald 110 na superfície da semente é considerada desprezível.

Cada forma da equação geral examinada foi linearizada sem seus parâmetros ( $k_1, k_2, k_3$  e  $k_4$ ) por inversão e ajustada aos resultados cinéticos. A qualidade de ajuste era então por uma seqüência de testes estatísticos apropriados.

Cinco modelos conseguiram satisfazer a discriminação estatística na faixa de  $135$  a  $145^\circ C$ , embora quatro desses apresentassem alguma "falta de ajuste" a  $135^\circ C$ .

O melhor modelo encontrado foi:

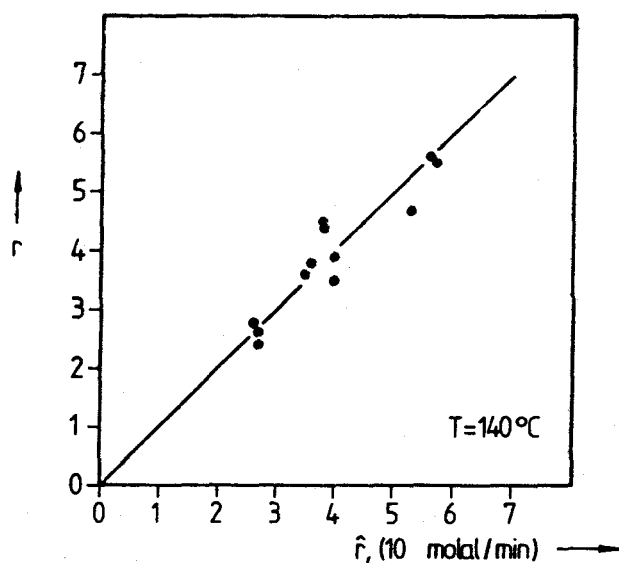
$$r = \frac{k_1 S [Fe]}{(1 + k_2 [Fe] + k_4 [(HV)_2])^3}$$

Correlações de resultados experimentais e velocidades previstas por esse modelo a  $135$  e  $140^\circ C$  são apresentadas na figura 4 (tendo três parâmetros, essa equação não pode ser testada a  $145^\circ C$ ). Análises de variância fizeram parte da discriminação estatística.

A interpretação mecanística desse modelo conduz a uma etapa controlada por hidrólise de um complexo de ferro  $(Fe-V)_{het}$  adsorvido em um centro ativo, com uma molécula de água adsorvida e dissociada em dois centros ativos.

Embora o modelo selecionado possa apresentar as vantagens inerentes a uma equação com algum significado mecanístico, ele sofre de duas desvantagens, no fato de que incorpora um termo em  $[(HV)_2]$  livre que não é uma variável operacional conveniente, e não contém um termo explícito do efeito da temperatura.

Figura 4 - Velocidades medidas versus previstas - modelo heterogêneo



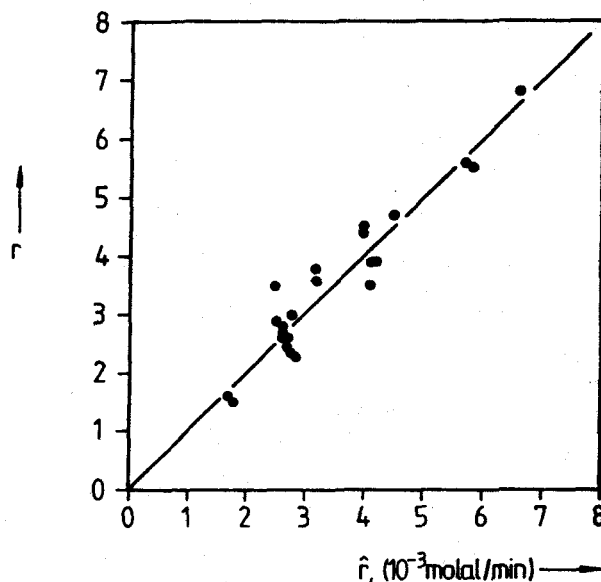
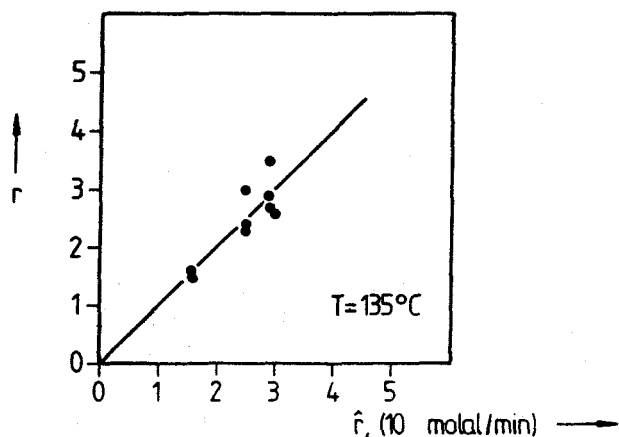
efeitos de T,  $[V]_{total}$ ,  $[Fe]$  e S. O melhor modelo derivado dos experimentos fatoriais foi:

$$r = KS \exp(E_a/RT) \cdot [Fe]^{0,78} / [V]^{1,55}$$

Essa equação, apesar de não contar com suporte mecanístico, pode ser usada como uma boa ferramenta para cálculos de reatores e simulação, podendo prever velocidades iniciais de precipitação dentro de  $\pm 25\%$  dos valores obtidos experimentalmente, na faixa entendida de 135 a 160°C. A correlação de velocidades experimentais, e previstas pelo modelo está apresentada na figura 5.

Nas Tabelas II e III são apresentados os resultados das experiências cinéticas relevantes.

Figura 5 - Velocidades medidas versus previstas - modelo empírico



Assim, decidiu-se também formular um modelo puramente empírico que incorporasse os

Tabela II - Resultados de precipitações homogêneas

Run No.	Init. Conditions						Molar Loading Ratio (Fe/V)	Init. $10^3$ Rate (molal/min)
	T (°C)	(V, Fe, S) (%v/v, g/l, gFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	{Fe} (molal)	{HV} (moles/kg soln)	{(HV) <sub>2</sub> } (moles/kg soln)			
R115	140	25,14,0	0.303	0.220	0.227	0.19	25.5	
R91	140	25,14,4.6	0.292	0.226	0.240	0.18	22.0	
R108	140	25,14,9.2	0.292	0.226	0.240	0.18	26.6	
R127	140	33.3,20,4.6	0.401	0.257	0.311	0.19	52.6	
R130	140	33.3,20,9.2	0.394	0.260	0.318	0.19	51.5	
R122	135	25,14,0	0.308	0.195	0.216	0.19	17.2	
R126	135	25,14,4.6	0.301	0.199	0.225	0.19	17.0	
R124	135	25,14,9.2	0.303	0.198	0.222	0.19	16.1	
R98	145	25,14,4.6	0.305	0.232	0.211	0.19	30.8	

Tabela III - Resultados de precipitações heterogêneas

Run No.	Initial Conditions (T, V, Fe, S) (°C, %v/v, g/l, g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	{Fe} (molal)	{V} (moles/ kg soln.)	{HV} (moles/ kg/soln.)	{(HV) 2} (moles/ kg soln.)	(*) Init. Rate x 10 <sup>3</sup> (molal/min)
R125	135,25,7,9.2	0.150	1.601	0.275	0.431	2.94
R117	135,25,7,9.2	0.155	1.601	0.273	0.425	2.73
R111	135,25,7,9.2	0.150	1.601	0.275	0.431	3.49
R102	135,25,7,4.6	0.157	1.601	0.272	0.422	2.62
R112	135,33.3,7.9.2	0.153	2.110	0.327	0.608	1.62
R104	135,33.3,7,4.6	0.155	2.110	0.326	0.605	1.51
R101	135,33.3,14,4.6	0.295	2.110	0.277	0.435	3.02
R103	135,33.3,14,9.2	0.295	2.110	0.277	0.435	2.26
R105	135,33.3,14,13.8	0.295	2.110	0.277	0.435	2.30
R106	135,33.3,14,18.4	0.284	2.110	0.281	0.448	2.42
R131	140,20,7,9.2	0.154	1.290	0.234	0.297	5.60
R128	140,20,7,4.6	0.156	1.290	0.232	0.253	5.49
R120	140,25,7,9.2	0.155	1.601	0.295	0.408	3.93
R116	140,25,7,9.2	0.155	1.601	0.295	0.408	3.49
R109	140,25,7,9.2	0.150	1.601	0.297	0.413	4.47
R95	140,25,7,4.6	0.150	1.601	0.297	0.413	4.36
R99	140,25,7,4.6	0.153	1.601	0.296	0.411	5.02
R110	140,33.3,7.9.2	0.151	2.110	0.359	0.605	2.80
R92	140,33.3,7,4.6	0.153	2.110	0.358	0.602	2.37
R90	140,33.3,7,4.6	0.153	2.110	0.358	0.602	2.59
R94	140,33.3,14,4.6	0.302	2.110	0.301	0.426	4.74
R114	140,33.3,14,9.2	0.291	2.110	0.306	0.438	3.56
R132	140,50,20.9.2	0.407	3.084	0.393	0.724	3.57
R129	140,50,20.4.6	0.418	3.084	0.389	0.710	3.78
R89	145,25,7,4.6	0.157	1.601	0.322	0.407	6.76
R97	145,33.3,7,4.6	0.153	2.110	0.386	0.585	3.88

(\*) Velocidades iniciais específicas referidas ao nível inferior de  
 $S = 4,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$  ( $S_A = 8,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

## 5. Considerações finais

O processo de precipitação de ferro na forma de hematita a partir de solventes orgânicos, comparado com os processos convencionais de precipitação em meio aquoso apresenta vantagens consideráveis. A principal é a possibilidade de reciclagem do resíduo produzido. Baixos tempos de residência (minutos) e boa filtrabilidade dos precipitados são também características notáveis. A estabilidade térmica do solvente foi também comprovada até 200°C. Outro aspecto merecedor de atenção foi a baixa contaminação de solvente nos precipitados por adsorção o que seria preocupante não pela contaminação orgânica do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas pelas perdas de solvente. Como desvantagem principal do processo pode-se apontar as necessidades de utilização de autoclaves.

- VAN DER ZEEUW, A. Purification of zinc calcine leach solutions by exchange extraction with the zinc salt of Versatic acid. *Hydrometallurgy*, 2(3), 1977.
- GINDIN, L., et alii. Separation of metals by exchange extraction with aliphatic acids in alkali. *Russ J. Inorg. Chem.*, 5(8), 1960.
- GORDON, A. Improved use of raw material, human and energy resources in the extraction of zinc. *Advances in Extractive Metallurgy*, IMM London, 1977.
- TEIXEIRA, L.A. Kinetics of precipitation of ferric oxide from a carboxylic acid extractant. London, Imperial College, 1982. (Ph.D Thesis)
- STEFANAKIS, M. Solvent extraction of iron from aluminium nitrate solutions. London, Imperial College, 1982. (Ph.D Thesis)
- VAN DER ZEEUW, A. Metals extraction with carboxylic acids - Composition of complexes. *Hydrometallurgy*, 4, 1979.

## 6. Bibliografia

- THORSEN, G. & MONHEMIUS, A. Precipitation of metal values from organic media. (US Patent 4, 282, 189, 1981).
- THORSEN, G. Process for extraction and separation of metals using liquid cation exchangers. (Brit. Patent 1474944, 1977).

### AGRADECIMENTO

Este trabalho contou com o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.