

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daniela da Silveira Leite

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS ROTAS HIDROMETALÚRGICAS PARA
RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE LIXO ELETRÔNICO**

BELO HORIZONTE

Daniela da Silveira Leite

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS ROTAS HIDROMETALÚRGICAS
“VERDES” PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE LIXO
ELETRÔNICO**

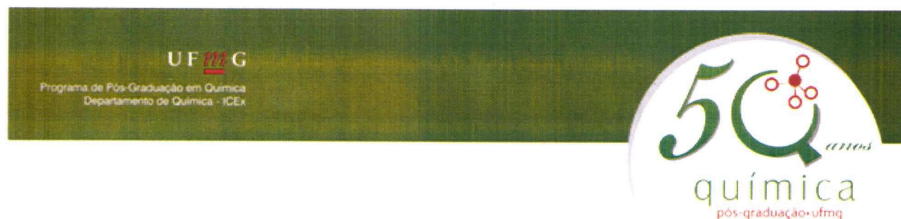
Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial das exigências do programa para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues

Coorientadora: Mariana Ramos de Almeida

BELO HORIZONTE

2019




**"Desenvolvimento de Novas Rotas Hidrometalúrgicas "Verdes" Para
Recuperação de Metais a Partir de Lixo Eletrônico"**

Daniela da Silveira Leite

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG


Prof. Mariana Ramos de Almeida - Coorientadora
UFMG


Prof. Wallans Torres Pio dos Santos
UFVJM


Prof. Renata Pereira Lopes Moreira
UFV


Prof. Leticia Malta Costa
UFMG


Prof. Bruno Gonçalves Botelho
UFMG

Belo Horizonte, 31 de julho de 2019.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie

Agradecimentos

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Ao programa de pós-graduação em Química da UFMG pela oportunidade de realização deste trabalho.

Obrigada a todos os porteiros, faxineiras, professores e funcionários do Departamento de Química

Gostaria de agradecer à UFMG, pela minha formação acadêmica, mas principalmente pela minha formação como pessoa. Eu nasci na UFMG, literalmente, e desde criança meu sonho era estudar aqui. Mas o meu eu criança, jamais achou que eu ficaria por 11 anos, muito menos que eu sairia com o título de doutora. Quando se nasce pobre, a maior oportunidade que se tem de vencer na vida é pela educação, por isso sempre serei grata pelas oportunidades que a universidade me deu. A UFMG me fez professora, eu descobri o quanto a educação é libertadora e essa será sempre a minha maior bandeira. Aqui eu tive exemplos de profissionais, bons e ruins, enxerguei qual o tipo de professora eu jamais quero me tornar, mas também tenho ótimos exemplos a seguir. Também fiz grandes amigos, os quais quero ter sempre por perto. Vai ser muito difícil me despedir, mas despedidas são inevitáveis. Prometo que vou defender o direito a educação pública, de qualidade para todos e todas e voltar sempre que eu puder!

Aos amigos do LaSAV, muito obrigada por me aguentarem nesses quase 6 anos de convivência. Sei que falo muito, sou ansiosa, agitada e muito desastrada, mas continuo achando que esse laboratório não vai ter a menor graça sem mim. Brincadeira, mas é verdade.

Ao Guilherme, por ser mais que um orientador, um grande amigo. Muito obrigada pela orientação, amizade e disponibilidade!

À Alessandra, por ser esse mulherão da porra, por estar sempre disposta a me ouvir e sempre dar aquele jeitinho para me ajudar em tudo que pôde.

À Mari pela coorientação, paciência e amizade!

À Mari, Robertchona e Juju pela amizade, companheirismo, convivência e viagens. Quero vocês sempre por perto!

Ao Pablito, meu companheiro de trabalho, muito obrigada pela amizade e parceria.

Aos amigos do 214, muito obrigada!

À Rafa, companheira de uma vida todinha, obrigada pela amizade, pelos estudos, livros, conversas, enfim, a gente tá sempre encontrando um novo caminho pra seguir juntas. Conte sempre comigo!

Ao Wev e Rapha, meus irmãozinhos do coração.

À Carlinha, minha irmãzinha, muito obrigada pela amizade, companheirismo, companhia e pela disponibilidade de sempre. Espero que a gente consiga seguir sempre juntas e shallow now.

Ao Bruno e Alissinho, meus amorzinhos, muito obrigada pela amizade e carinho!

À minha mãe, Geralda, mulher batalhadora e trabalhadora, que sempre lutou pelo meu bem-estar e do Tiago. Prometo que sempre vou me esforçar pra você sentir orgulho de mim. Te amo muito!

Ao meu irmão e meu pai, amo vocês!

Ao Fredinho, que fez uma revolução na minha vida e me faz entender todos os dias que todas as vidas importam!

Sumário

Sumário.....	VI
Resumo	IX
Abstract.....	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabela.....	XVI
Lista de Abreviações	XVIII
CAPÍTULO 1. Introdução	1
1.1.Lixo Eletrônico	2
1.2.Processos de recuperação de metais a partir de lixo eletrônico.....	4
1.3.Sistemas Aquosos Bifásicos	6
1.3.1.Breve Histórico.....	7
1.3.2.Sistemas Aquosos Bifásicos: Fundamentos e propriedades de equilíbrio.....	7
1.3.3.Sistemas Aquosos Bifásicos formados por copolímeros tribloco	11
1.3.4.Sistemas Aquosos Bifásicos aplicados a extração de metais	12
1.4.Referências	18
CAPÍTULO 2. Recuperação Hidrometalúrgica de Zinco e Manganês provenientes de baterias alcalinas descartadas empregando Sistemas Aquosos Bifásicos	24
1.1Introdução	25
2.1.1.Baterias Alcalinas	25
2.1.2.Estrutura e constituição das baterias alcalinas.....	25
2.1.3.Processos de Recuperação Metais a partir de Baterias alcalinas.....	27
2.2. OBJETIVOS	33
2.2.1.Objetivo Geral	33
2.2.2.Objetivos específicos.....	33
2.3. EXPERIMENTAL	34
2.3.1.Instrumentação.....	34
2.3.2.Reagentes	35
2.3.3.Desmontagem e lixiviação das baterias.....	36
2.3.4.Preparação e composição dos SAB	36
2.3.5.Soluções de trabalho e procedimentos para extração líquido-líquido	38
2.3.6.Avaliação das condições experimentais de extração	39
2.3.7.Efeito da natureza do extratante	40

2.3.8.Efeito do eletrólito formador	41
2.3.9.Influência do pH no meio reacional	41
2.3.10.Influência do comprimento da linha de amarração e das massas de fase.....	41
2.3.11.Influência da diluição do licor de baterias alcalinas.....	41
2.3.12.Estudo de extrações sucessivas.....	42
2.4.Resultados e Discussão.....	44
2.4.1.Lixiviação de Baterias Alcalinas	44
2.4.2.Efeito do agente extratante	45
2.4.3.Comportamento de extração de íons metálicos em SAB	46
2.4.4.Efeito do pH na extração de íons metálicos em SAB.....	49
2.4.5.Efeito do eletrólito formador do SAB	51
2.4.6.Efeito do copolímero formador do SAB	53
2.4.7.Influência do comprimento da linha de amarração	54
2.4.8.Efeito da razão entre as massas de fase	56
2.4.9.Efeito da diluição do licor	58
2.4.10.Extrações sucessivas.....	59
2.5.Conclusão	61
2.6.Referências	62
CAPÍTULO 3 – Estudos de extração de elementos terras raras provenientes de lâmpadas fluorescentes empregando otimização multivariada em Sistemas Aquosos Bifásicos	67
3.1.Introdução	68
3.1.1.Fontes secundárias para obtenção de Elementos terra rara	68
3.1.2.Processos de recuperação de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes.....	69
3.2.Objetivos	74
3.2.1.Objetivo Geral	74
3.2.2.Objetivos específicos.....	74
3.3.Experimental	75
3.3.1.Instrumentação.....	75
3.3.2.Reagentes	76
3.3.3.Preparo e composição dos SABs.....	77
3.3.4.Procedimentos para extração líquido-líquido em Sistemas Aquosos Bifásicos....	78
3.3.5.Efeito do agente extratante	79

3.3.6. Planejamento Experimental para extração de ítrio em Sistemas Aquosos Bifásicos.....	80
3.3.7.Lixiviação do pó fluorescente	82
3.3.8.Teste de extração em amostras reais de lixiviado de pó fluorescente	82
3.3.9.Estudo de extrações sucessivas	83
3.4.Resultados e Discussão.....	84
3.4.1.Efeito do agente extratante	84
3.4.2.Escolha das variáveis do planejamento experimental	85
3.4.3.Triagem de variáveis - Planejamento fracionário 2^{6-1}	87
3.4.4.Planejamento fatorial 2^4 com ponto central.....	91
3.4.5.Otimização das variáveis	95
3.4.6.Teste de extração de ETR nas condições otimizadas	96
3.4.7.Teste de concomitantes.....	97
3.4.8.Lixiviação ácida do pó fluorescente	99
3.4.9.Precipitação de ETR com ácido oxálico.....	100
3.4.10.Testes de extração e extrações sucessivas com amostra real.....	101
3.5.Conclusão	103

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas duas metodologias para a recuperação de metais estratégicos a partir de fontes secundárias, baterias alcalinas e lâmpadas fluorescentes, empregando sistemas aquosos bifásicos como técnica de extração.

Foi estudada a extração/separação de Zn(II) e Mn(II) usando licor de lixiviado de baterias alcalinas diluídos, em termos de %E e do fator de separação ($S_{Zn/Mn}$) em SAB. As variáveis avaliadas foram: pH (3,00, 6,00 e 11,0), natureza e concentração do agente extratante (PAN, ditizona, Cyanex 272 e D2EPHA), comprimento da linha de amarração, copolímeros (L35 e L64) e sais (Na_2SO_4 , $C_6H_5Na_3O_7$ e $C_4H_4Na_2O_6$) formadores do sistema e razão entre massas de fase superior e inferior ($m_{FS}/m_{FI} = 0,5 - 2,0$). As melhores condições foram obtidas em SAB formado por L64 + Na_2SO_4 + H_2O , em pH = 3,00, CLA = 41,83% m/m e $m_{FS}/m_{FI} = 1$, usando ditizona como agente extratante. Ao final, foi obtido um fator de separação $S_{Zn/Mn} = 1,2 \times 10^6$ em apenas uma etapa de extração.

Foi realizado um estudo multivariado, empregando planejamento experimental, para a extração de ítrio em SAB utilizando vermelho de alizarina como agente extratante. As variáveis otimizadas, empregando planejamento fracionário 2^{6-1} , foram: pH (3,00 a 9,00), concentração de agente extratante (2,3 a 23,0 mmol kg^{-1}), comprimento da linha de amarração, copolímeros (L35 e L64) e sais (Na_2SO_4 e $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) formadores do sistema e razão entre massas de fase superior e inferior ($m_{FS}/m_{FI} = 0,5 - 2,0$). Pela primeira vez, foi observado que, em CLA elevados, a distribuição de espécies do ânion do eletrólito formado em função do pH, influencia diretamente na partição de íons metálicos em SAB. O modelo foi otimizado através de um planejamento 2^3 , não apresentou falta de ajuste e foi capaz de prever a resposta de extração de ítrio com exatidão próxima de 96%. As condições ótimas de extração de ítrio foram aplicadas em

amostras reais de lixiviado de pó fluorescente. Ao final de cinco etapas de extração, foi possível recuperar 90% do ítrio de forma seletiva.

Abstract

In this work two methodologies were developed for the recovery of strategic metals from secondary sources, as alkaline batteries and fluorescent lamps, using aqueous two-phase system as extraction technique.

The extraction/separation of Zn(II) and Mn(II), from alkaline batteries waste, were studied in terms of extraction percentage (%E) and separation factor ($S_{Zn/Mn}$) in ATPS. The effects of the following parameters: nature and concentration of the extracting agents (PAN, Cyanex 272, Dithizone and D2EHPA); pH (3.00, 6.00 and 11.0), ATPS-forming electrolytes (Na_2SO_4 , $C_6H_5Na_3O_7$ or $C_4H_4Na_2O_6$) and copolymers (L35 and L64); tie-line length (TLL) and mass ratio between top and bottom phases (m_{TP}/m_{BP}). The best conditions for selective extraction of the metal ions were achieved using an ATPS composed by L64 + Na_2SO_4 + H_2O at pH = 3.00, TLL = 41.83% w/w and $m_{TP}/m_{BP} = 1$ using dithizone as the extracting agent and leach liquor with dilution factor equal to 10. This resulted in a value for separation factor of $S_{Zn/Mn} = 1.2 \times 10^6$, in one extraction stage.

A multivariate study was carried out, using experimental design, for the yttrium extraction in ATPS using alizarin red as the extracting agent. The optimized variables, using fractional desing 2^{6-1} , were: pH (3.00 to 9.00), extracting agent concentration (2.3 to 23.0 mmol kg^{-1}), tie line length, ATPS-forming copolymers (L35 and L64) and electrolytes (Na_2SO_4 and $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) and mass ratio between top and bottom phases ($m_{TP}/m_{TP} = 0.5-2.0$). It was observed, for the first time, that the metal ions partition in ATPS is directly influenced by the salt-forming anion species distribution as a function of the pH, in high TLL values. The model was optimized in a 2^3 factorial design with no adjustment lack and was able to predict the yttrium extraction response with accuracy close to 96%. The yttrium extraction in optimized conditions were applied in real samples

of phosphorous fluorescent powder leach liquor. After five extraction steps, 90% of yttrium was selectively recovered.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação de uma planta industrial para recuperação de metais em uma rota hidrometalúrgica.....	5
Figura 1.2. Composições de um ponto de mistura de um sistema aquoso bifásico L35 + sulfato de sódio + água, 25°C (Hespanhol da Silva <i>et al.</i> , 2006).....	8
Figura 1.3. Diagrama de fase retangular para SAB formado por um sal e um polímero (Rodrigues, 2012)	9
Figura 1.4. Diagrama de fases ilustrando as variações de volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB (Rodrigues, 2012).....	10
Figura 1.5. Estrutura molecular de um copolímero tribloco $EO_m-PO_n-EO_m$ (Ruy, 2007).....	12
Figura 1.6. (a) molécula do copolímero tribloco $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$ (b) sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e sal (c) complexo metálico ou extrantante (compostos hidrofóbicos) preferencialmente particionados na fase rica em polímero devido à solubilização nos núcleos das micelas (Rodrigues <i>et al.</i> , 2008).....	13
Figura 1.7. Extração sequencial de Cu(II) (●), Ni(II) (■), Ag(I) (▼) e Fe(III)(▲) na presença de PAN em pH = 6,00 nos primeiros seis estágios, DMG em pH = 9,00 no sétimo estágio e KSCN em pH = 9,00, em SAB formado por L64 + MgSO ₄ + H ₂ O (de Souza <i>et al.</i> , 2018).....	14
Figura 1.8. Recuperação de Cu(II) e Co(II) a partir de lixiviado de bateria íon-Li em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em pH=6,0 empregando extrações sucessivas (Leite <i>et al.</i> , 2017).....	15
Figura 1.9. Efeito da concentração de NaNO ₃ no fator de separação (β) entre Ni(II) e Fe(III), Ni(II) e Co(II) (Sun <i>et al.</i> , 2018).....	16
Figura 1.10. Esquema para recuperação de Hg provenientes de lâmpadas fluorescentes empregando sistemas aquosos bifásicos (da Cunha <i>et al.</i> , 2016).....	17
Figura 2.1. Esquema de uma bateria alcalina comum (Duracell, 2012).....	26
Figura 2.2. Fluxograma para a recuperação de manganês e zinco provenientes de baterias alcalinas e zinco-carbono (Belardi <i>et al.</i> , 2012).....	29

Figura 2.3. Esquema geral para a recuperação de Zinco e Manganês a partir de baterias alcalinas após fusão com KHSO_4 e lixiviação com água (Quintanilha et al., 2014).....	31
Figura 2.4. Esquema do sistema de refluxo utilizado na lixiviação da bateria alcalina.....	36
Figura 2.5. Representação esquemática do procedimento desenvolvido para extração/recuperação de Zn e Mn provenientes de baterias alcalinas	38
Figura 2.6. Representação esquemática para o procedimento de extrações sucessivas em três etapas utilizando sistemas aquosos bifásicos.....	42
Figura 2.7. Comportamento de extração de (■) Zn(II) $0,7 \text{ mmol kg}^{-1}$ (A) e (●) Mn(II) $1,3 \text{ mmol kg}^{-1}$ (B) utilizando ditizona como agente extrator em $\text{pH}=3,00$ em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O , CLA = 41,83% m/m.....	45
Figura 2.8. Efeito do pH, (■) $\text{pH} = 3,00$; (○) $\text{pH} = 6,00$ e (▲) $\text{pH} = 11,00$, para %E de Zn(II) $0,7 \text{ mmol kg}^{-1}$ (A) e Mn(II) $1,3 \text{ mmol kg}^{-1}$ (B) utilizando ditizona como agente extratante em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O (CLA = 41,83% m/m).....	49
Figura 2.9. Efeito do eletrólito formador do SAB na %E de Zn(II) (A) e de Mn(II) (B) em SAB formado por L64 + sal ((■) Na_2SO_4 ou (○) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou (▲) $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) + H_2O na presença de ditizona em $\text{pH} = 3,00$	50
Figura 2.10. Efeito do polímero formador do SAB na %E de Zn(II) $0,7 \text{ mmol kg}^{-1}$, em SAB (Δ) L64 ou (▼) L35, e Mn(II) $1,3 \text{ mmol}^{-1}$, em SAB (■) L64 ou (○) L35, utilizando ditizona como agente extratante, em $\text{pH} = 3,00$	52
Figura 2.11. Efeito do comprimento da linha de amarração na %E de Zn(II), (●) CLA = 33,55% m/m ou (▼) CLA = 41,83% m/m, e Mn(II), (■) CLA = 33,55% m/m ou (▲) CLA = 41,83% m/m, em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O , na presença de ditizona em $\text{pH} = 3,00$	54
Figura 2.12. Efeito da razão das massas de fase (FS/FI) na extração de (●) Zn(II) e (■) Mn(II) em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O (CLA = 41,83% m/m) na presença de ditizona $5,00 \text{ mmol kg}^{-1}$, em $\text{pH} = 3,00$	55
Figura 2.13. Efeito da diluição do licor de lixiviado de baterias alcalinas na %E de (■) Zn(II) e (●) Mn(II) em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O em $\text{pH} = 3,00$, em presença de $5,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ de ditizona.....	57

Figura 2.14. Recuperação de Zn(II) e Mn(II) provenientes de baterias alcalinas em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em pH = 3,00, empregando etapas sucessivas de extração.....	58
Figura 3.1. Fluxograma para reciclagem de lâmpadas fluorescentes (Apliquim Brasil, 2019)	68
Figura 3.2. Recuperação de ETR através lixiviação de pó fosfórico utilizando ácido nítrico como agente lixiviante (razão sólido/líquido igual a 10% m/v, T = (20 ± 1)°C, t = 168h) (Tunsu <i>et al.</i> , 2012)	69
Figura 3.3. Representação esquemática do procedimento desenvolvido para os estudos de extração de Elementos Terra Rara provenientes de lâmpadas fluorescentes em sistemas aquosos bifásicos.....	76
Figura 3.4. Representação esquemática do procedimento de extrações sucessivas em cinco etapas empregando sistemas aquosos bifásicos.....	80
Figura 3.5. Gráfico de pareto do efeito padronizado das variáveis na porcentagem de extração de ítrio em SAB, via planejamento fatorial 2 ⁶⁻¹ (A: pH; B: concentração de vermelho de alizarina; C: linha de amarração; D: razão entre massas de fase; E: sal formador; F: polímero formador).....	84
Figura 3.6. Gráfico de pareto do efeito padronizado das variáveis na porcentagem de extração de ítrio em SAB, via planejamento fatorial 2 ⁴ com ponto central (A: pH; B: razão entre as massas de fase; C: linha de amarração; D: concentração de agente extratante)	87
Figura 3.7. Superfícies de resposta do planejamento 2 ⁴ com ponto central para a extração de ítrio em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em função do pH e razão entre as massas de fase fixando-se (A) CLA = 50,29% m/m (nível 4) e concentração de extratante = 23,0 mmol kg ⁻¹ e (B) CLA = 41,83% m/m (nível 2) e concentração de extratante = 23,0 mmol kg ⁻¹	88
Figura 3.8. Extração de Y, Eu, La e Tb (30 ppm cada) em SAB formado por L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O com m _{FS} /m _{FI} = 2 e CLA = 41,83%, na presença de vermelho de alizarina 23,0 mmol kg ⁻¹ em pH = 9,00.....	93

Lista de Tabela

Tabela 1.1. Produção mundial de lixo eletrônico no mundo e em países selecionados em 2014 e 2016 (Baldé, 2017).....	3
Tabela 2.1. Composição típica dos metais constituintes de baterias alcalinas.....	26
Tabela 2.2. Resumo das condições operacionais para recuperação de metais de baterias alcalinas através de processos metalúrgicos tradicionais.....	32
Tabela 2.3. Parâmetros do FAAS para a quantificação de Zinco e Manganês..	34
Tabela 2.4. Reagentes utilizados na realização deste trabalho.....	35
Tabela 2.5. Concentrações em % (m/m) de polímero (mp) e sal (ms) na fase superior (FS), fase inferior (FI) para os SABs estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados.....	37
Tabela 2.6. Estrutura e faixa de concentração dos agentes extratantes avaliados nesta etapa do trabalho.	40
Tabela 2.7. Teores %(m/m)) dos principais componentes presentes no lixiviado do material interno de baterias alcalinas	43
Tabela 2.8. Extração de Zn e Mn em presença de Ditizona (10,0 mmol kg ⁻¹), D2EHPA (76,0 mmol kg ⁻¹), Cyanex 272 (45,0 mmol kg ⁻¹) e PAN (6,00 mmol kg ⁻¹) em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em pH = 11.0.	44
Tabela 3.1. Teor médio (g/kg) de elementos terra rara presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes	67
Tabela 3.2. Parâmetros do ICP-OES para a quantificação de ETR	72
Tabela 3.3. Reagentes utilizados para a realização deste trabalho	73
Tabela 3.4. Concentrações em %(m/m) de polímero (mp) e sal (ms) na fase superior (FS), fase inferior (FI) para os SABs estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados	75
Tabela 3.5. Planejamento Fracionário (2 ⁶⁻¹) para extração de ítrio em Sistemas Aquosos Bifásicos	77
Tabela 3.6. Planejamento Fatorial 2 ⁴ com ponto central para a extração de ítrio em SAB formado por L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O.....	78

Tabela 3.7. Planejamento Fatorial 2^3 com ponto central para a extração de ítrio utilizando vermelho de alizarina ($23,0 \text{ mmol kg}^{-1}$) como agente extratante em SAB formado por $\text{L64} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	78
Tabela 3.8. Extração de Y em presença de Cyanex 272 ($45,0 \text{ mmol kg}^{-1}$), TBP ($37,5 \text{ mmol kg}^{-1}$), D2EPHA ($76,0 \text{ mmol kg}^{-1}$) e Vermelho de alizarina ($23,0 \text{ mmol kg}^{-1}$) em SAB por $\text{L64} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, em $\text{pH}=6,00$ em $\text{CLA} = 41,83\%$ m/m	81
Tabela 3.9. Tabela de contraste obtida pelo Planejamento Fracionário 2^{6-1} para extração de ítrio em sistemas aquosos bifásicos.....	86
Tabela 3.10. ANOVA do modelo ajustado para a porcentagem de extração de ítrio em sistemas aquosos bifásicos no planejamento fatorial 2^3	91
Tabela 3.11. Porcentagem de extração de ETR e Al em SAB formado por $\text{L64} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ com $m_{\text{FS}}/m_{\text{FI}} = 2$ e $\text{CLA} = 41,83\%$, na presença de vermelho de alizarina $23,0 \text{ mmol kg}^{-1}$ em $\text{pH} = 9,00$	94
Tabela 3.12. Porcentagem em massa ($\% \text{ m/m}$) de ETR no pó fluorescente de lâmpadas após lixiviação ácida.	95
Tabela 3.13. Teores de ETR, Al, Ba e Ca no licor de lixiviado do pó fluorescente	97
Tabela 3.14. Teores de ETR, Al e Ca na solução do precipitado solubilizado.....	98

Lista de Abreviações

1N2N – 1-nitroso-2-naftol

ATPS – Aqueous two-phase systems

BP – Bottom phase

CLA – Comprimento da linha de amarração

CMC – Concentração Micelar Crítica

D2EPHA - Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

DTZ – Ditizona

ELT – Extração líquido-líquido tradicional

EO – Óxido de etileno

ETR – Elementos terras raras

FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry

FI – Fase inferior

FS – Fase Superior

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry

LA – Linha de amarração

LB – Linha Binodal

LME - London Metal Exchange

Ni-Cd – Bateria níquel cádmio

Ni-MH – Bateria níquel metal hidreto

PAN – Piridil-azo-naftol

PO – Óxido de propileno

REEE – Resíduos de Equipamentos elétricos e eletrônicos

SAB – Sistema Aquoso Bifásico

STEP – Solving the e-waste problem

TBP – Tributyl fosfina

TLL – Tie line length

TP – Top Phase

UNEP - United Nations Environment Programme

UNU – United Nation University

USGS – United States Geological Survey

CAPÍTULO 1. Introdução

1.1. Lixo Eletrônico

Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) ou lixo eletrônico são definidos como resíduos de dispositivos que dependem de corrente elétrica ou campos magnéticos para funcionar. É uma mistura complexa de resíduos perigosos e não perigosos, podendo conter itens de alto valor econômico. Conseqüentemente, requer uma separação, coleta, transporte, tratamento e descartes controlados (UNEP, 2017).

A produção de lixo eletrônico aumenta a cada ano, em consequência do curto tempo de vida útil dos equipamentos mais consumidos, como telefones celulares e computadores. Para se ter uma ideia, em 1997, o intervalo de troca de um *PC (personal computer)* era de 4 a 6 anos, atualmente é de 2 a 3 anos (European Parliament Briefing, 2015). Em 2014 foram produzidos cerca 41,8 milhões de toneladas de REEE pela indústria e estima-se que serão produzidos 50 milhões em 2020 (StEP, 2015). A **Tabela 1.1** resume a produção de lixo eletrônico no mundo e em alguns países selecionados segundo o relatório da Universidade das Nações Unidas (UNU) (Baldé, 2017).

Analisando a tabela, observa-se que os maiores consumidores de eletrônicos e, conseqüentemente, os maiores produtores de REEE, quando consideramos a quantidade per capita, são as populações dos países desenvolvidos, como Estados Unidos e Alemanha, o que pode estar associado a maior facilidade de acesso a equipamentos eletrônicos. Além disso, nota-se que entre 2014 e 2016, houve um crescimento de 7% na produção de lixo. O relatório da UNU, estimou ainda que o valor total de matérias primas presente neste tipo de resíduo pode chegar a 55 bilhões de euros, mas apenas uma fração é extraída nas práticas de gestão de resíduos (Baldé, 2017).

Tabela 1.1. Produção mundial de lixo eletrônico no mundo e em países selecionados entre 2014 e 2016 (Baldé, 2017).

País/Região	Per capita (kg)	Produção total de lixo (Mt)
Mundo (2014)	5,9	41,8
Mundo (2016)	6,1	44,7
Mundo (2021 – estimado)	6,8	52,2
Reino Unido	23,5	1,50
EUA	23,5	7,00
Alemanha	22,1	1,77
União Europeia	21,7	9,50
Japão	18,7	2,20
Brasil	17,3	1,40
Argentina	7,0	0,29
China	6,6	0,35
Índia	1,3	1,60
Nigéria	1,3	0,22

A reciclagem de lixo eletrônico é muito complexa, tanto em relação a composição dos diferentes tipos de REEE quanto em relação à gestão de resíduos, no que se trata da coleta e separação destes materiais (Ilankoon *et al.*, 2018). Vários países desenvolvidos já estabeleceram plantas de processamento de várias frações e componentes de lixo, porém a reciclagem tem apenas como foco a recuperação de metais preciosos e cobre, ignorando os componentes plásticos e vidros, de forma a garantir a maximização do lucro. Os países em desenvolvimento enfrentam desafios em relação à saúde pública, em decorrência de uma prevalência de recicladores informais e artesanais. Vários estudos relatam níveis muito elevados de furanos, dioximas e hidrocarbonetos aromáticos, metais pesados/tóxicos na água, no ar e em corpos humanos onde a reciclagem artesanal/informal é predominante (Shamim *et al.* 2015; Pinto, 2008; Tue *et al.*, 2013).

1.2. Processos de recuperação de metais a partir de lixo eletrônico

Tendo em vista a grande geração de lixo eletrônico no mundo, existem muitos trabalhos na literatura que propõem a recuperação de metais provenientes de lixo eletrônico por rotas metalúrgicas, principalmente pirometalúrgica e hidrometalúrgica. Nos processos pirometalúrgicos, as principais etapas para recuperação de metais valiosos a partir de lixo eletrônico são incineração, fundição em forno com arco de plasma, escorificação, sinterização e reações em fase gasosa a altas temperaturas. Estes processos empregam uma volatilização seletiva ou redução dos metais a altas temperaturas, com posterior condensação ou resfriamento do sistema, obtendo-se o metal de interesse (Veloso *et al.*, 2005).

As rotas pirometalúrgicas apresentam como vantagem uma alta recuperação de metais voláteis, como por exemplo, cádmio (pureza, maior que 99,95 %). Contudo, as técnicas pirometalúrgicas resultam em grandes gastos de energia, emissão de gases tóxicos como dióxido de enxofre e gás carbônico, além da geração de resíduos tóxicos, como dioxinas (Cui e Zhang, 2008).

Nos processos de recuperação de metais por rotas hidrometalúrgicas, é necessário que os metais estejam em solução, e para tanto, inicialmente é feita uma lixiviação, ácida ou alcalina, do material sólido. Em um segundo momento, o lixiviado é submetido a uma etapa de separação e purificação, que pode incluir diferentes técnicas, como precipitação química, eletrólise, adsorção, troca iônica ou extração por solvente (SX) para isolar e concentrar os metais de interesse. No entanto, processos hidrometalúrgicos têm como consequência a geração de grandes quantidades de efluentes ácidos, solventes orgânicos e alto consumo de energia nos processos de eletrólise (Cui e Zhang, 2008).

Uma planta hidrometalúrgica industrial pode ser visualizada na **Figura 1.1**, após processos mecânicos de desmontagem, o material é submetido à lixiviação (1) e a solução

resultante é destinada para um tanque de armazenamento (2). Em seguida, o lixiviado passa por sucessivas etapas de extrações (3) para purificar o metal de interesse, o qual será reextraído ou disponibilizado sob a forma de íons, em uma etapa conhecida como reextração ácida ou esgotamento (4), para posterior eletrodeposição em placas metálicas (5).

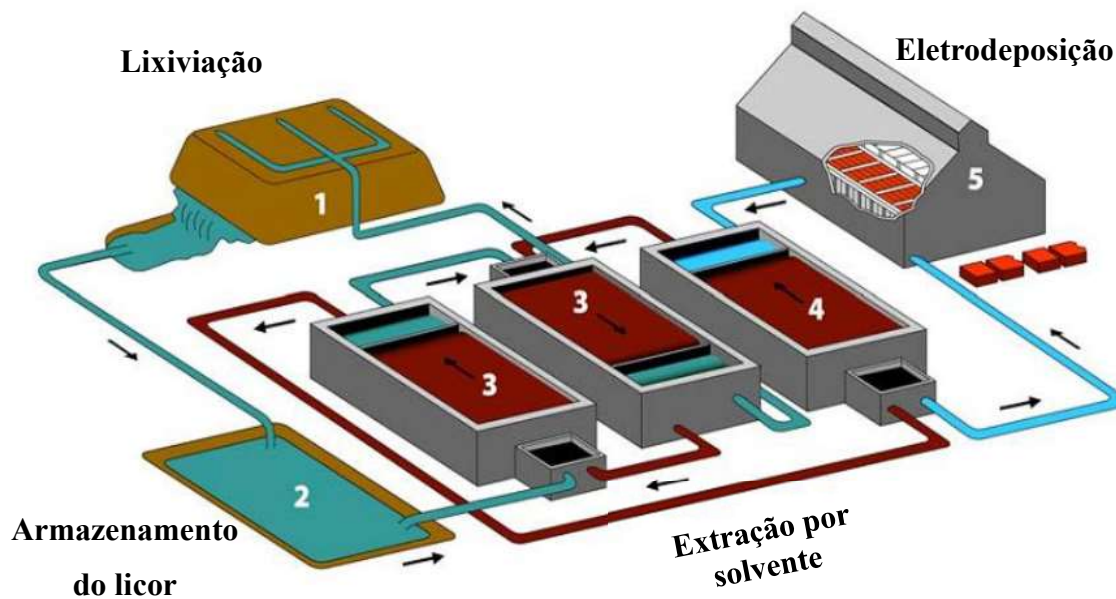


Figura 1.1. Representação de uma planta industrial para recuperação de metais em uma rota hidrometalúrgica.

A hidrometalurgia é frequentemente reconhecida por ser mais “ambientalmente segura” quando comparada à pirometalurgia, por ter processos que operam em temperaturas mais baixas, tecnologias mais simples e por não emitir gases tóxicos. No entanto, a comparação deve ser feita levando-se em conta o balanço energético, gastos econômicos e os resíduos gerados em cada processo (Tuncuk *et al.*, 2012).

Tendo em vista a grande geração de lixo eletrônico e o grande potencial desses resíduos como fontes secundárias de metais, é interessante tanto do ponto de vista tecnológico, quanto do ponto de vista econômico que novas técnicas metalúrgicas sejam

desenvolvidas. Além disso, é desejável que estas metodologias apresentem pequeno impacto ambiental, para que todo o processo de reciclagem seja considerado sustentável, tema este muito recorrente em Química.

1.3. Sistemas Aquosos Bifásicos

Nos últimos anos, os processos hidrometalúrgicos para a recuperação de metais tem ganhado grande atenção da indústria. No entanto, a maioria das metodologias emprega o procedimento de extração líquido-líquido tradicional, o qual utiliza solventes orgânicos inflamáveis, com alta toxicidade (Ferreira *et al.*, 2009). Considerando a necessidade de processos sustentáveis, novas estratégias têm sido avaliadas para a adequação dos procedimentos de extração por solvente tradicionais. Neste âmbito, os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB ou *ATPS – Aqueous Two-phase Systems*) tem sido investigados com a finalidade de se estudar novas técnicas verdes, para a extração de analitos estratégicos (Alvarenga *et al.*, 2015; Hespanhol da Silva *et al.*, 2015).

A maioria dos SAB são constituídos majoritariamente por água, polímero e sal, substâncias que possuem baixa toxicidade e não são inflamáveis, o que torna o sistema compatível com os princípios da Química Verde. Devido à sua natureza bifásica, a partição/extração de analitos orgânicos (Mageste *et al.*, 2009), íons metálicos (Santos *et al.*, 2015) e proteínas (Grilo *et al.*, 2016) tem sido estudada em sistemas aquosos bifásicos. Estas aplicações são possíveis devido a características como: (I) ambiente adequado para manutenção da atividade de biomoléculas (Niphadkar *et al.* 2015), devido à similaridade ao ambiente celular, haja vista a grande quantidade de água e as propriedades anfífilas de alguns polímeros; (II) baixa tensão superficial, facilitando a difusão de analitos entre as duas fases (Rodrigues *et al.*, 2013); (IV) capacidade de extrair tanto espécies orgânicas quanto inorgânicas, neutras ou carregadas para a fase superior (Rodrigues *et al.*, 2010; de

Lemos *et al.*, 2013), enquanto nos procedimentos tradicionais de extração por solvente (SX) apenas espécies neutras ou hidrofóbicas são extraídas.

1.3.1. Breve Histórico

Os SABs foram descobertos em 1896, quando Beijerink observou que soluções de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel, ao serem misturadas, em temperatura e concentração específicas, formavam soluções turvas que, após um intervalo de tempo em repouso, formavam duas fases distintas (Beijerink, 1896; Beijerink, 1910). A fase mais densa era rica em ágar (ou amido) e a fase de menor densidade rica em gelatina.

Somente em 1956, foi comprovada a aplicabilidade dos SAB na partição de células e fragmentos celulares, fenômeno atribuído às semelhanças do sistema ao ambiente celular (Albertson, 1956). Em 1984, foi publicado o primeiro trabalho utilizando SAB para extração de íons metálicos (Zvarova *et al.*, 1984). Finalmente, em 2008, Rodrigues e colaboradores publicaram o primeiro trabalho utilizando extratantes hidrofóbicos para a extração de metais em SAB (Rodrigues *et al.*, 2008). Este trabalho foi essencial para pesquisas de partição de íons metálicos, uma vez que até então a utilização destes sistemas para a extração de metais era limitada ao uso de agentes extratantes hidrofílicos (Hespanhol da Silva *et al.*, 2006).

1.3.2. Sistemas Aquosos Bifásicos: Fundamentos e propriedades de equilíbrio

Os SAB são formados em condições termodinâmicas específicas de temperatura, pressão e concentração (Rodrigues *et al.*, 2009) de duas soluções de polímero (Zaslavsky, 1995), uma de polímero e uma de sal (Rodrigues *et al.*, 2010) ou duas soluções de eletrólito (Alvarenga *et al.*, 2015) com propriedades físico-químicas distintas. Os sistemas mais comuns utilizados na extração de íons metálicos são formados a partir da

combinação de uma solução de polímero e uma solução de sal que, após a mistura, resulta em uma fase superior (FS) rica em polímero e pobre em sal e uma fase inferior (FI) rica em sal e pobre em polímero. Ambas as fases são compostas por grandes quantidades de água, que é o componente majoritário do sistema. A **Figura 1.2** ilustra a composição global de um SAB formado pelo copolímero tribloco L35 e por sulfato de sódio (Na_2SO_4), bem como a composição das fases inferior e superior do sistema.

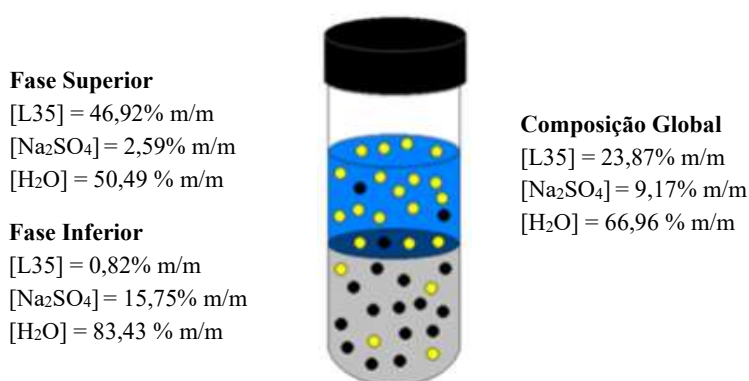


Figura 2.2. Composições de um ponto de mistura de um sistema aquoso bifásico L35 + sulfato de sódio + água, 25°C (Hespanhol da Silva *et al.*, 2006).

A forma mais simples de entender a composição dos SABs é através do diagrama de fases retangular, ilustrado na **Figura 1.3**, em que o eixo das abscissas representa a concentração de sal e o eixo das ordenadas a concentração de polímero, ambas expressas em porcentagem mássica (%m/m). Os diagramas de fase são considerados a “impressão digital” dos SAB e, portanto, indispensáveis para entender as características do sistema. A posição da linha binodal (LB), a qual separa regiões em que predominam sistemas homogêneos das regiões de sistemas heterogêneos, é influenciada por fatores como caráter hidrofóbico ou hidrofílico e massa molar do polímero, natureza química do eletrólito, temperatura e pressão.

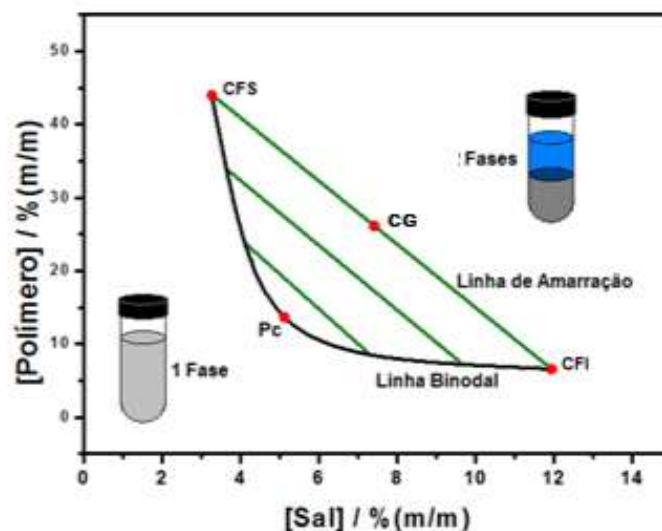


Figura 1.3. Diagrama de fase retangular para SAB formado por um sal e um polímero (Rodrigues, 2012).

No diagrama de fases da **Figura 1.3** é possível observar as linhas de amarração (LA), que correlacionam pontos de mistura de composição global (CG) definida com suas respectivas composições das fases inferior (CFI) e superior (CFS). Conforme apresentado na **Figura 1.4**, ao longo de uma mesma LA, em qualquer composição global, todas as propriedades termodinâmicas intensivas das fases (composição, índice de refração, condutividade, etc.) são constantes, enquanto as propriedades extensivas (massa, volume, capacidade calorífica, etc) são variáveis. Na figura são representados os pontos A, B e C nos quais a composição das fases permanecem as mesmas e os volumes/massas de fases são diferentes. Por conseguinte, ao longo de uma LA, os SAB que possuírem pontos de composição global próximos ao ponto da CFI terão maior volume de fase inferior, propriedade que possibilita pré-concentração. Tomando o sentido contrário, deslocando no sentido do ponto da CFS, os sistemas obtidos terão maior volume de fase superior. Finalmente, os pontos de CG centrais de uma LA terão volumes iguais de fases.

Além disso, pontos de mistura globais localizados em LA diferentes apresentam propriedades termodinâmicas intensivas das fases também distintas. Por exemplo, o ponto D da **Figura 1.4** representa a composição global de uma linha de amarração inferior na qual ponto B está contido. Isto significa que as diferenças entre as propriedades termodinâmicas das fases do sistema que possui composição global D são menores do que aquelas representadas pelos sistemas de composição global A, B e C. Portanto, à medida que o LA diminui, a composição global do sistema, teoricamente, se aproxima do ponto crítico (Pc), ou seja, as propriedades intensivas de cada fase ficam cada vez mais semelhantes até que, neste ponto, o sistema se torna monofásico.

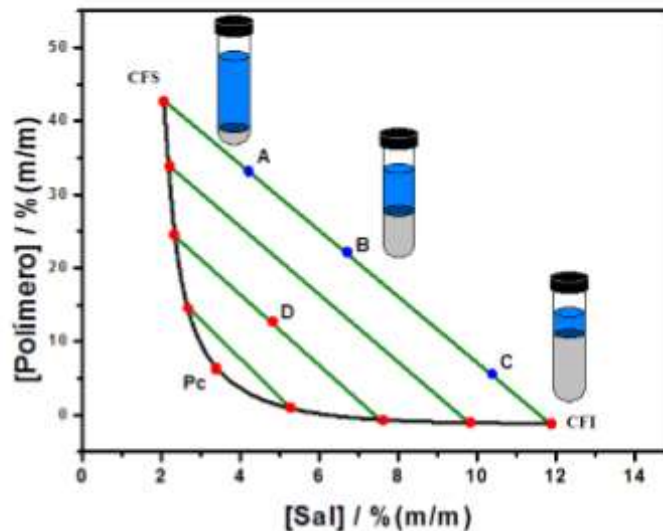


Figura 1.4. Diagrama de fases ilustrando as variações de volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB (Rodrigues, 2012).

Neste contexto, o comprimento da linha de amarração (CLA) é um importante parâmetro termodinâmico que define as diferenças entre as propriedades intensivas das fases superior e inferior dos SAB (Bridges *et al.*, 2007). O CLA é calculado a partir dos valores de composição dos solutos de cada fase de acordo com a **Equação 1.1**:

$$CLA = [(C_p^S - C_p^I)^2 + (C_s^S - C_s^I)^2]^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde C_p^S e C_p^I são as composições de polímero nas fases inferior e superior, enquanto C_s^S e C_s^I são as composições de sal nas fases inferior e superior (em % (m/m)). Quanto maior o valor da CLA mais distintas serão as características termodinâmicas intensivas das fases. Este fato contribui para melhores índices de extração/partição dos analitos de interesse, porém será dependente da interação do analito com uma das fases (Rodrigues *et al.*, 2013).

1.3.3. Sistemas Aquosos Bifásicos formados por copolímeros tribloco

A utilização de extratantes hidrofóbicos para a recuperação de metais em SAB, só foi possível quando os copolímeros tribloco foram utilizados como componente do sistema (Rodrigues *et al.*, 2008). Estas macromoléculas são uma classe produzida a partir da copolimerização de dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Os copolímeros podem ocorrer em configurações aleatórias (-A-A-A-B-B-A-A-B-A-B-), alternantes (-A-B-A-B-A-B-) ou -(A-B)_n ou em bloco (-A-A-A-A-B-B-B-A-A-A-A-) (Caseli *et al.*, 2001).

Dentro da classe dos copolímeros, existem os copolímeros tribloco definidos como macromoléculas lineares e/ou um arranjo radial de dois ou mais blocos formados por monômeros diferentes (Reiss, 2003). Um exemplo são os polímeros da série *Pluronic* (BASF), formados por blocos de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO). A **Figura 1.5.** representa a estrutura geral dos copolímeros pluronic, em que os índices “n” e “m” indicam o grau de polimerização de cada estrutura monomérica (Ruy, 2007).

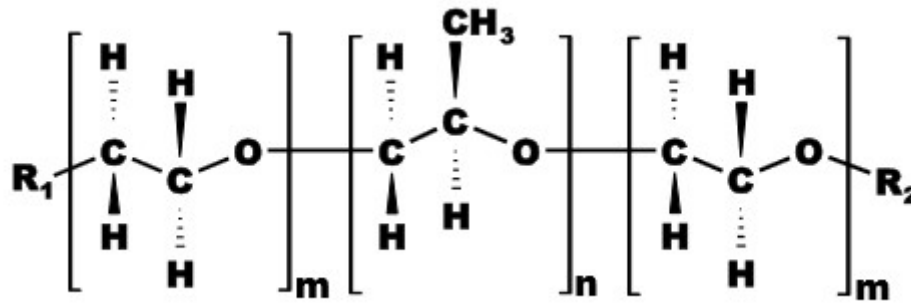


Figura 1.5. Estrutura molecular de um copolímero tribloco $EO_m-PO_n-EO_m$ (Ruy, 2007).

A estrutura dos copolímeros *pluronic* garante uma característica anfifílica a estas macromoléculas, uma vez que os blocos de óxido de propileno (PO) apresentam caráter hidrofóbico, devido a presença do radical metila, e os blocos de óxido de etileno (EO) possuem caráter hidrofílico. Quando estão em solução aquosa, os copolímeros se auto organizam provocando a formação de micelas, resultado direto da interação entre moléculas de água e os copolímeros tribloco (Mao *et al.*, 2001).

Acima da Concentração Micelar Crítica (CMC), as moléculas solvatadas dos copolímeros adquirem uma configuração na qual um núcleo hidrofóbico de PO, que irão interagir entre si, é circundado por uma coroa hidrofílica formada pela interação dos grupos EO com moléculas de água (Alexandridis *et al.*, 1994). Além do comportamento micelar em soluções aquosas, os copolímeros tribloco tem baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e são biodegradáveis (Rodrigues *et al.*, 2008).

1.3.4. Sistemas Aquosos Bifásicos aplicados a extração de metais

Agentes extratantes são substâncias capazes de particionar analitos do sistema de uma fase para outra do sistema e são extensamente utilizados nas técnicas de extração por solventes para a recuperação de metais. A utilização de SAB formados por copolímeros

tribloco ampliou ainda mais as possibilidades de aplicação da técnica, uma vez que a maioria dos extratantes utilizados na indústria são hidrofóbicos (Salgado *et al.*, 2009; Almandipour *et al.*, 2011; Nathsarma e Devi, 2006). Isto foi possível devido à formação de micelas, causada pela característica anfifílica das macromoléculas. A **Figura 1.6** ilustra o modelo de comportamento dos complexos formados em um SAB constituído por um copolímero tribloco. Os núcleos formados pela parte hidrofóbica do copolímero são capazes de solubilizar os agentes complexantes e seus respectivos complexos metálicos hidrofóbicos (Rodrigues *et al.*, 2008).

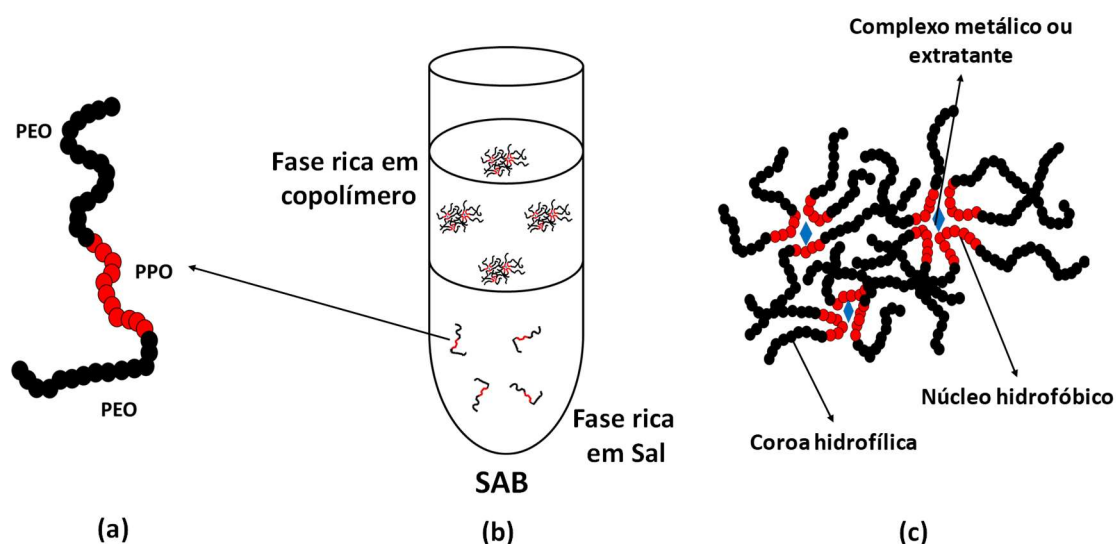


Figura 1.6. (a) molécula do copolímero tribloco $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$ (b) sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e sal (c) complexo metálico ou extratante (compostos hidrofóbicos) preferencialmente particionados na fase rica em polímero devido à solubilização nos núcleos das micelas (Rodrigues *et al.*, 2008).

O potencial dos SAB na extração de metais estratégicos tem chamado a atenção de pesquisadores para a aplicação do procedimento para recuperação de metais provenientes de fontes primárias e secundárias. De Souza e colaboradores (2018), estudaram a recuperação/separação de cobre, níquel e prata provenientes de placas de

circuito impresso (*Print Circuit Boards - PCBs*) empregando SAB formado por L64 + $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. O gráfico da **Figura 1.7** mostra a porcentagem de extração de Cu(II), Ni(II), Ag(I) e Fe(III) em função de etapas sucessivas de extração. Após seis etapas, 99,9% do cobre foi extraído para a fase superior do sistema utilizando pridil-azo-naftol (PAN - $3,5 \text{ mmol kg}^{-1}$) em $\text{pH} = 6,00$ como agente extratante. Na sétima etapa, utilizou-se dimetilglioxima (DMG - $5,0 \text{ mmol kg}^{-1}$) em $\text{pH} = 9,00$ para extrair 99,9% de Ni(II) para a fase superior do sistema. Na oitava e última etapa, 99,8% de Ag(I) foi extraída utilizando tiocianato de potássio ($\text{KSCN} - 5,2 \text{ mmol kg}^{-1}$) em $\text{pH} = 9,00$ como agente extratante (de Souza *et al.*, 2018).

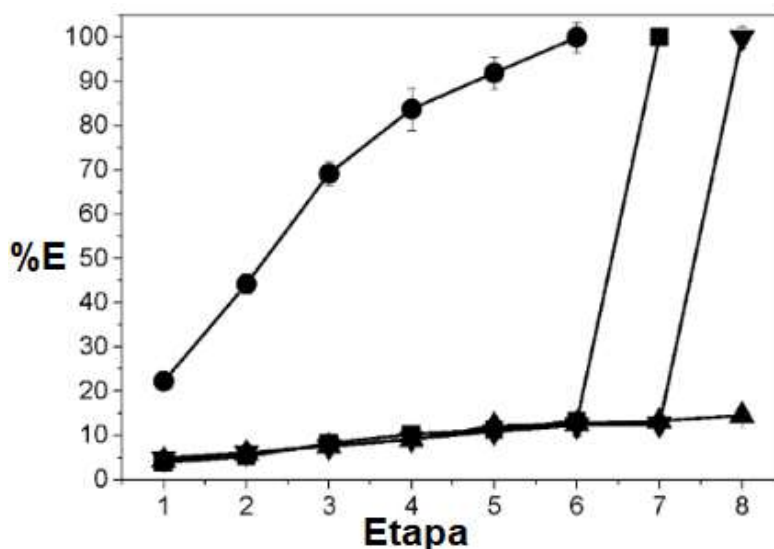


Figura 1.7. Extração sequencial de Cu(II) (●), Ni(II) (■), Ag(I) (▼) e Fe(III)(▲) na presença de PAN em $\text{pH} = 6,00$ nos primeiros seis estágios, DMG em $\text{pH} = 9,00$ no sétimo estágio e KSCN em $\text{pH} = 9,00$, em SAB formado por L64 + $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (de Souza *et al.*, 2018).

Leite e colaboradores (2017) desenvolveram um método para extração seletiva de cobre e cobalto provenientes de baterias íon-lítio, utilizando sistemas aquosos bifásicos. O comportamento de extração de Cu(II) e Co(II) foi investigado em dois SAB diferentes

(L64 + Na₂SO₄ + H₂O e L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O) na presença de três extratantes diferentes (PAN, 1N2N e Cyanex 272). Além disso, foram avaliadas variáveis como pH, CLA, razão de massas de fase e diluição do licor de lixiviado de baterias íon-lítio. A **Figura 1.8** ilustra do fator de separação ($S_{Cu/Co}$) obtido após cinco etapas de extrações sucessivas. As melhores condições de extração foram obtidas em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, em pH=6,00 utilizando PAN como agente extrator. Ao final de cinco etapas de extração foi obtido um fator $S_{Cu/Co}=5,4 \times 10^5$ (Leite *et al.*, 2017).

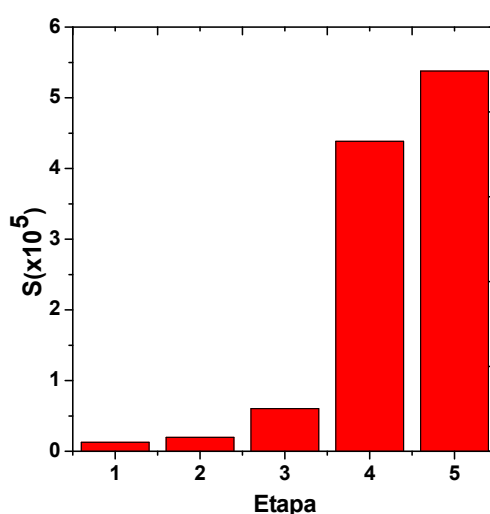


Figura 1.8. Recuperação de Cu(II) e Co(II) a partir de lixiviado de bateria íon-Li em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH=6,0 empregando extrações sucessivas (Leite *et al.*, 2017).

Sun e colaboradores (2018), propuseram uma metodologia ambientalmente segura para a recuperação de elementos terras raras provenientes de ímãs NdFeB descartados. A metodologia de extração utilizou um sistema aquoso bifásico formado pelo líquido iônico nitrato de tributilamônio (N441NO₃) e nitrato de sódio (NaNO₃), em que a fase superior é rica em N441NO₃ e a fase inferior é rica em NaNO₃, para a extração seletiva de Nd (III) de uma solução contendo metais de transição. O gráfico da **Figura 1.9** ilustra o fator de separação (S) entre Nd(III) e Fe(III), Ni(II) e Co(II) em função da

concentração de NaNO_3 na fase inferior do sistema. Analisando os resultados, nota-se que a fase rica no líquido iônico, o qual funciona como extratante, foi altamente seletiva para Nd(III) , uma vez que foram obtidos valores de fator de separação muito altos. Os autores atribuíram os resultados a baixa tensão superficial entre as fases, a forte interação entre o Nd(III) e o nitrato de tributilamônio, e ao efeito *salting out* devido à alta concentração de eletrólito no sistema (Sun *et al*, 2018).

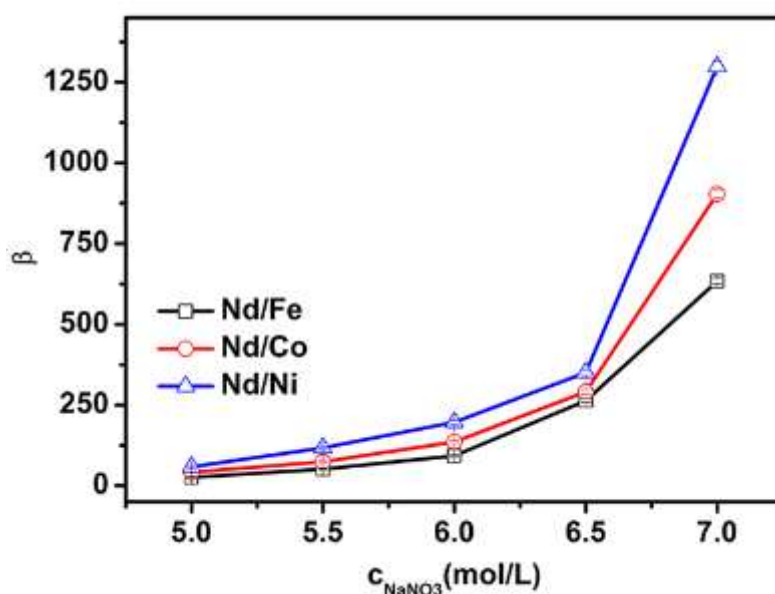


Figura 1.9. Efeito da concentração de NaNO_3 no fator de separação (S) entre Nd(III) e Fe(III) , Ni(II) e Co(II) (Sun *et al*, 2018).

Cunha e colaboradores (2016) estudaram a recuperação de mercúrio proveniente de lâmpadas fluorescentes em diversos SAB diferentes utilizando Cl^- como agente extratante. Após as etapas de otimização, foi obtida uma porcentagem de extração igual a $(92,3 \pm 5,2)\%$ em SAB PEO 1500 + citrato de sódio + H_2O em $\text{pH}=1,00$ com concentração de KCl igual a $0,225 \text{ mol kg}^{-1}$. Além disso, foram obtidos fatores de separação entre outros metais entre $1,54 \times 10^2 - 3,21 \times 10^{10}$, como pode ser observado na **Figura 1.10** (da Cunha *et al.*, 2016).



Figura 1.10. Esquema para recuperação de Hg provenientes de lâmpadas fluorescentes empregando sistemas aquosos bifásicos (da Cunha *et al.*, 2016).

Neste contexto, fica evidente a eficiência das metodologias de extração utilizando SAB, na recuperação de metais estratégicos provenientes de diversas matrizes. Dessa forma, ampliam-se as possibilidades de aplicação do procedimento em processos hidrometalúrgicos substituindo a etapa de extração líquido-líquido tradicional.

1.4. Referências

- Ahmadipour, M., Rashchi, F., Ghafarizadeh, B., Mostoufi, N., 2011. Synergistic Effect of D2EHPA and Cyanex 272 on Separation of Zinc and Manganese by Solvent Extraction. *Separation Science and Technology* 46(15), 2305-2312.
- Albertsson, P., 1956. Chromatography and partition of cells fragments. *Nature* 177, 771.
- Alexandridis, P., Holzwarth, J.F., Hatton, T.A., 1994. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous-solutions - thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules* 27(9), 2414-2425.
- Baldé, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P., 2017. The global e-waste monitor – 2017. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) and International Solid Waste Association, Bonn/Geneva/Vienna.
- Beijerink, M.W., 1896. Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen stärke. *Zbl. Bakt. II Natur.* 627, 697-699.
- Beijerink, M.W., 1910. Ueber Emulsionsbildung beider vermischung wässeriger lösungen gewisser gelatinerender kolloide. *Kolloid Z. Z. Polym.* 7, 16-20.
- Bridges, N.J., Gutowski, K.E., Rogers, R.D., 2007. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chemistry* 9(2), 177-183.
- Caseli, L., Nobre, T.M., Silva, D.A.K., Loh, W., Zaniquelli, M.E.D., 2001. Flexibility of the triblock copolymers modulating their penetration and expulsion mechanism in Langmuir monolayers of dihexadecyl phosphoric acid. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 22(4), 309-321.

- Cui, J., and Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 228-256.
- da Cunha, R.C., Patricio, P.R., Rodriguez Vargas, S.J., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2016. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. *Journal of Hazardous Materials* 304, 417-424.
- de Alvarenga, J.M., Fideles, R.A., da Silva, M.V., Murari, G.F., Taylor, J.G., de Lemos, L.R., Rodrigues, G.D., Mageste, A.B., 2015. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria* 391, 1-8.
- de Lemos, L.R., Campos, R.A., Rodrigues, G.D., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2013. Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* 115, 107-113.
- de Souza, W. B., Abreu, C. S., Rodrigues, G. D., Mageste, A. B., and de Lemo, L. R., 2018. Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique. *Journal of Environmental Management*, 226, 76-82.
- Ferreira, D.A., Zimmer Prados, L.M., Majuste, D., Mansur, M.B., 2009. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 187(1), 238-246.
- G. Riess, 2003. Micellization of block copolymers, *Progress in Polymer Science*, 28, 1107-1170.
- G.D. Rodrigues, 2012. Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para a determinação e separação de metais. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

- Grilo, A.L., Aires-Barros, M.R., Azevedo, A.M., 2016. Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation and Purification Reviews* 45(1), 68-80.
- Hespanhol da Silva, M.C., Mendes da Silva, L.H., Amim Junior, J., Guimaraes, R.O., Martins, J.P., 2006a. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51(6), 2260-2264.
- Hespanhol da Silva, M.C., Mendes da Silva, L.H., Paggioli, F.J., Reis Coimbra, J.S., Minim, L.A., 2006b. Aqueous biphasic systems: An efficient alternative for extraction of ions. *Química Nova* 29(6), 1332-1339.
- Ilanakoon, I., Ghorbani, Y., Chong, M. N., Herath, G., Moyo, T., and Petersen, J. (2018). E-waste in the international context - A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste Management*, 82, 258-275.
- Leite, D.S., Carvalho, P.L.G., de Lemos, L.R., Mageste, A.B., Rodrigues, G.D., 2017. Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems. *Hydrometallurgy* 169, 245-252.
- Mageste, A.B., de Lemos, L.R., Dias Ferreira, G.M., Hespanhol da Silva, M.C., Mendes da Silva, L.H., Ferreira Bonomo, R.C., Minim, L.A., 2009. Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. *Journal of Chromatography A* 1216(45), 7623-7629.
- Mao, G.M., Sukumaran, S., Beaucage, G., Saboungi, M.L., Thiyagarajan, P., 2001. PEO-PPO-PEO block copolymer micelles in aqueous electrolyte solutions: Effect of

carbonate anions and temperature on the micellar structure and interaction. *Macromolecules* 34(3), 552-558.

Nathsarma, K.C., Devi, N., 2006. Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 84(3-4), 149-154.

Niphadkar, S.S., Vetal, M.D., Rathod, V.K., 2015. Purification and Characterization of Polyphenol Oxidase From Waste Potato Peel by Aqueous Two-Phase Extraction. *Preparative Biochemistry & Biotechnology* 45(7), 632-649.

Pinto, N.V., 2008. E-waste hazard: the impending challenge. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 12, 65–70.

R.B. Ruy, 2007. Extração dos íons Cu(II), Cd(II), Fe(III) utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e o sal Li_2SO_4 . Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

Rodrigues, G.D., de Lemos, L.R., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2013. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *Journal of Chromatography A* 1279, 13-19.

Rodrigues, G.D., de Lemos, L.R., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., Minim, L.A., dos Reis Coimbra, J.S., 2010. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system. *Talanta* 80(3), 1139-1144.

Rodrigues, G.D., Hespanhol da Silva, M.d.C., Mendes da Silva, L.H., Paggioli, F.J., Minim, L.A., dos Reis Coimbra, J.S., 2008. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology* 62(3), 687-693.

- Rodrigues, G.D., Hespanhol da Silva, M.d.C., Mendes da Silva, L.H., Teixeira, L.S., de Andrade, V.M., 2009a. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54(6), 1894-1898.
- Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., 2003. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 115(2), 367-373.
- Shamim A, Mursheda AK, Rafiq I (2015) E-Waste Trading Impact on Public Health and Ecosystem Services in Developing Countries. *International Journal of Waste Resources*. 5, 188 – 200.
- StEP (Solving the e-waste problem) Green Paper, 2015. E-waste prevention, takeback system design and policy approaches. ISSN: 2219-6579 (Online).
- Sun, P., Huang, K., Song, W. Y., Gao, Z., and Liu, H. Z., 2018. Separation of Rare Earths from the Transition Metals Using a Novel Ionic-Liquid-Based Aqueous Two-Phase System: Toward Green and Efficient Recycling of Rare Earths from the NdFeB Magnets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(49), 16934-16943.
- Tue, N.M., Takahashi, S., Subramanian, A., Sakai, S., Tanabe, S., 2013. Environmental contamination and human exposure to dioxin-related compounds in e-waste recycling sites of developing countries. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15, 1326–1331.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. *Mineral Engineering* 25, 28–37.

- Veloso, L. R. S., Rodrigues, L., Ferreira, D. A., Magalhaes, F. S., and Mansur, M. B., 2005. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 152(1), 295-302.
- Zaslavsky, B.Y., 1995. Use of the aqueous two-phase partition technique for characterization and quality control of recombinant proteins. *Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ions*, 177-183.
- Zvarova, T.I., Shkinev, V.M., Vorobeva, G.A., Spivakov, B.Y., Zolotov, Y.A., 1984. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic-solvents - application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochimica Acta* 3(5-6), 449-458.

**CAPÍTULO 2. Recuperação Hidrometalúrgica de
Zinco e Manganês provenientes de baterias alcalinas
descartadas empregando Sistemas Aquosos Bifásicos**

2.1. Introdução

2.1.1. Baterias Alcalinas

Baterias são muito utilizadas como fonte de energia em dispositivos eletrônicos e são divididas em primárias (não-recarregáveis) e secundárias (recarregáveis). Dentre elas, pilhas alcalinas e zinco-carbono se destacam como as mais consumidas no mundo: cerca de 74% entre as baterias não recarregáveis. No Brasil, o consumo alcançou 1 bilhão de unidades por ano, o que corresponde, em média a 6 unidades por pessoa (Tanong *et al.*, 2016).

A explicação para este alto consumo de baterias alcalinas se deve ao baixo custo e ao fato de serem utilizadas em dispositivos que requerem baixas quantidades de energia, como rádios, brinquedos, controles remotos, calculadoras, entre muitos outros. Como não são recarregáveis, possuem curto tempo de vida útil e acabam gerando um passivo ambiental muito importante (De Souza *et al.*, 2001). Em 2009, foram geradas cerca de 553.500 toneladas de resíduos de baterias alcalinas nos Estados Unidos e na Europa, sendo apenas 13,6% deste montante encaminhado para processos de reciclagem (Sayilgan *et al.*, 2009). Essas taxas de reciclagem são baixas e este tipo de resíduo não é considerado tóxico, por conter baixas quantidades de mercúrio e chumbo, além de não serem considerados economicamente viáveis pela indústria, uma vez que ainda não existe uma legislação para coleta e separação dos diversos tipos de baterias existentes no mercado.

2.1.2. Estrutura e constituição das baterias alcalinas

Baterias alcalinas são totalmente descarregadas ao final de sua vida útil e sua constituição é relativamente simples contendo zinco ultra puro pulverizado como eletrodo negativo (ânodo), dióxido de manganês (MnO_2) juntamente com grafite no polo positivo (ânodo) e solução de hidróxido de potássio (KOH), com concentração entre 35-52% em massa (**Figura 2.1**).



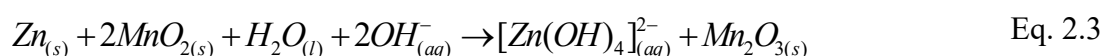
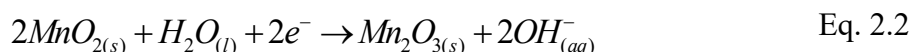
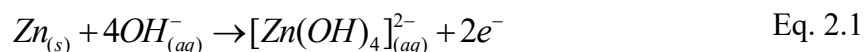
Figura 2.1. Esquema de uma bateria alcalina comum (Duracell, 2012).

A utilização de zinco pulverizado no anodo ajuda a aumentar a superfície de contato e a distribuir as fases líquidas e sólidas da pilha de forma mais homogênea. A célula é totalmente recoberta por uma capa de aço de alta densidade com ambas as bordas cobertas. Um separador polimérico poroso ou tecido é utilizado para separar o anodo e o catodo da solução eletrolítica. As composições mais comuns de baterias alcalinas encontram-se na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1. Composição típica dos metais constituintes de baterias alcalinas

Material interno de baterias alcalinas (%m/m)						Referência
Zn	Mn	K	Fe	Pb	Hg	
21	45	4,7	0,36	0,003	1	(De Souza <i>et al.</i> , 2004)
12 – 21	26 – 33	5,5 – 7,3	0,17	0,005	-	(De Souza <i>et al.</i> , 2001)
19,56	31,10	7,25	0,17	0,005	0,15	(Salgado <i>et al.</i> , 2003)
17,05	36,53	4,53	0,001	-	<0,002	(Veloso <i>et al.</i> , 2005)

O funcionamento da pilha é relativamente simples e durante o processo de descarga, ocorre a oxidação do zinco no anodo (Equação 2.1) e a redução do manganês no catodo (Equação 2.1), em meio alcalino. A reação global (Equação 2.3) acontece até o esgotamento da pilha (Belardi *et al.* 2012).



2.1.3. Processos de Recuperação de Metais a partir de Baterias alcalinas

Muitos processos de reciclagem de baterias alcalinas já foram propostos na literatura, para a recuperação de zinco e manganês, presentes em grandes concentrações nestes dispositivos (De Souza *et al.*, 2001; Bellardi *et al.*, 2012; Buzatu *et al.*, 2013). No entanto, segundo o relatório anual do Serviço Geológico dos Estados Unidos, a produção de manganês provenientes de fontes secundárias foi irrisória. Em 2017, cerca de 25% (33.000 toneladas) de zinco refinado produzido nos Estados Unidos foram recuperados a partir de materiais secundários, os quais eram resíduos de galvanização e óxido de zinco bruto recuperado de pó de fornos de arco elétrico (USGS, 2018). Além disso, o valor comercial do zinco de acordo com o *London Metal Exchange* é de US\$ 2.900/tonelada, cerca de 35% mais caro que o alumínio (LME, 2019).

Desta maneira, além do ponto de vista econômico, alguns estudos mostram o grande potencial de economia de energia dos processos de reciclagem comparados aos métodos tradicionais da metalurgia (Cui *et al.*, 2008), além da diminuição da dependência da exploração mineral. Ademais, os processos de reciclagem são fundamentais para o

meio ambiente, uma vez que os espaços em aterros sanitários são limitados e as fontes minerais não são renováveis.

A maior parte dos componentes das baterias alcalinas podem ser recuperados através de processos físicos e químicos. Os compostos recuperados podem ser reutilizados na produção de novas baterias ou outros setores da indústria metalúrgica (Cui *et al.*, 2008). Os processos físicos geralmente consistem em triagem, desmantelamento, separação magnética e moagem. Durante a triagem, as baterias alcalinas são separadas dos demais tipos como íon-lítio, níquel-cádmio (NiCd) e níquel metal-hidreto (NiMH). Posteriormente, o material interno (anodo e catodo) é separado da capa metálica e dos separadores plásticos. Finalmente, o pó da bateria é submetido à moagem para diminuir o tamanho de partícula e garantir a homogeneidade da amostra (Buzato, 2013). Muitos processos para a recuperação de metais foram propostos na literatura, sendo que a maioria deles emprega processos físicos e químicos de separação associados às técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas.

Algumas metodologias de recuperação pirometalúrgica de metais a partir de fontes secundárias já foram patenteadas. Os mais comuns são BATREC (Krebs, 1999), SNAM-SAVAN (Schweers *et al.*, 1992), SAB-NIFE (Anulf, 1990) e INMETCO (Money *et al.*, 2000). O processo BATREC é o mais empregado para a reciclagem de baterias alcalinas e tem uma capacidade anual próxima de 3200 t por ano. Esta metodologia consiste basicamente em:

- Pirólise da parte orgânica a 700°C, etapa na qual o mercúrio também é retirado juntamente com a fase orgânica;
- Fusão da parte metálica em forno a 1500 °C, em que Fe, Mn e Ni permanece e Zn, Cd e Pb são evaporados;
- Condensação dos metais evaporados.

Além das técnicas pirometalúrgicas patenteadas, alguns trabalhos alternativos estão reportados na literatura. Belardi e colaboradores (2012) propuseram a recuperação de zinco e manganês provenientes de baterias alcalinas e zinco-carbono esgotadas. A separação dos metais foi feita baseada nos diferentes pontos de ebulição de mercúrio (357°C) e zinco (906°C) e na fusão de Mn_2O_3 (1564°C). Os autores propuseram um fluxograma (**Figura 2.2.**) que consistia em processos físicos como peneiramento, para remoção dos separadores, seguidos de lavagem e secagem com fluxo de nitrogênio. Posteriormente, o material foi aquecido a temperaturas elevadas para a redução de ZnO a Zn pelo carbono presente nos eletrodos, com posterior volatilização do zinco metálico. Em seguida, o Mn_2O_3 foi fundido. Ao final do processo foi possível recuperar entre 84-100% de zinco e 63-87% de manganês (Belardi *et al.*, 2012).

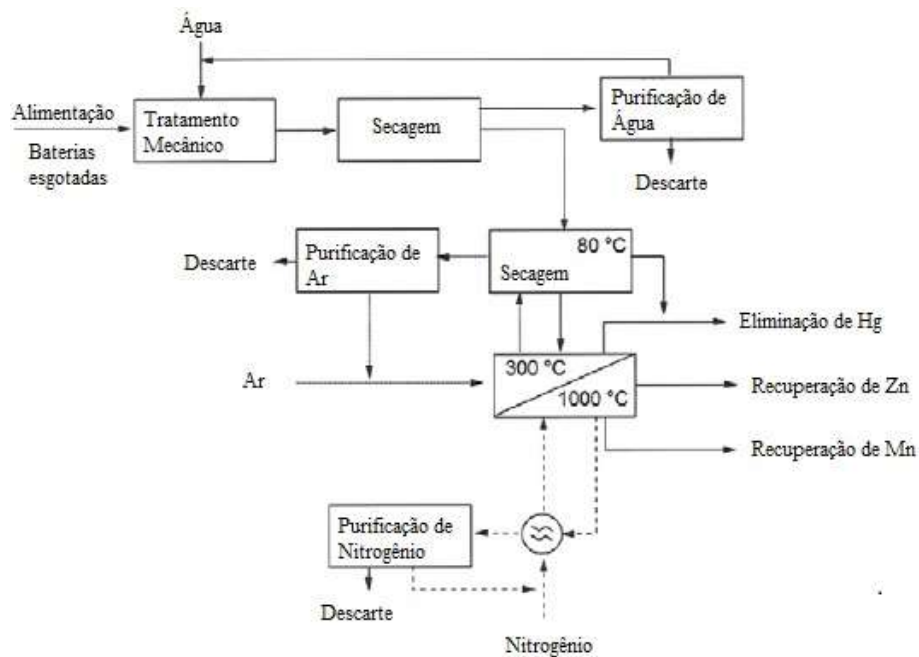


Figura 2.2. Fluxograma para a recuperação de manganês e zinco provenientes de baterias alcalinas e zinco-carbono (Belardi *et al.*, 2012).

Muitos processos de recuperação de metais por rotas hidrometalúrgica também foram patenteados e veem ganhando atenção da indústria. Alguns deles propõem a

recuperação de metais a partir de baterias alcalinas como RECYTEC (Amman, 1995), que propõe a recuperação simultânea de zinco e dióxido de manganês; e REVABAT/REVATECH para a recuperação de sais de zinco e manganês (Serstevens, 2001). Além disso, existem vários trabalhos na literatura que propõem a recuperação de zinco e manganês através de outras técnicas hidrometalúrgicas (Veloso *et al.*, 2005, Buzatu *et al.*, 2005, Sadeghi *et al.*, 2017).

Salgado e colaboradores (2003) desenvolveram uma rota hidrometalúrgica baseada na extração líquido-líquido tradicional (ELL). A rota de reciclagem consistia nas seguintes etapas: (1) desmontagem da bateria, (2) pré-tratamento do material interno que empregou secagem e moagem, para obter um pó seco e homogêneo, (3) lixiviação com H_2SO_4 e (4) extração/separação dos metais utilizando Cyanex 272 como agente extratante. A solução de Cyanex 272 em querosene, tinha a finalidade de particionar o zinco da fase aquosa (lixiviado) para a fase orgânica, separando-o do manganês. Após sucessivos estágios de extração, foi possível recuperar cerca de 90% de zinco para a fase orgânica e 92,8% de manganês na fase aquosa, com fator de separação ($S_{Zn/Mn}$) igual a 67,7 (Salgado, 2003).

Quintanilha e colaboradores (2014), propuseram uma rota para a recuperação de zinco e manganês em sua forma eletroativa (para posterior eletrodeposição), através de precipitação seletiva, conforme fluxograma da **Figura 2.3**. O material interno das baterias alcalinas (catodo e anodo) foi submetido a um processo de fusão com bissulfato de potássio ($KHSO_4$) a 500 °C (Equação 2.4), posteriormente o material foi dissolvido em água para disponibilização de Mn^{2+} e Zn^{2+} em solução, separando-os do chumbo que permaneceu em fase sólida. Em seguida, o zinco foi precipitado na forma de oxalato em meio ácido (ZnC_2O_4 , $K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$), o manganês foi precipitado na forma de hidróxido ($Mg(OH)_2$) com ajuste de pH e posteriormente oxidado com a $MnO(OH)_2$ com KOH e

H₂O₂. Com essa metodologia foi possível obter altas taxas de recuperação de ambos os metais (> 92% m/m) (Quintanilha *et al.*, 2014).

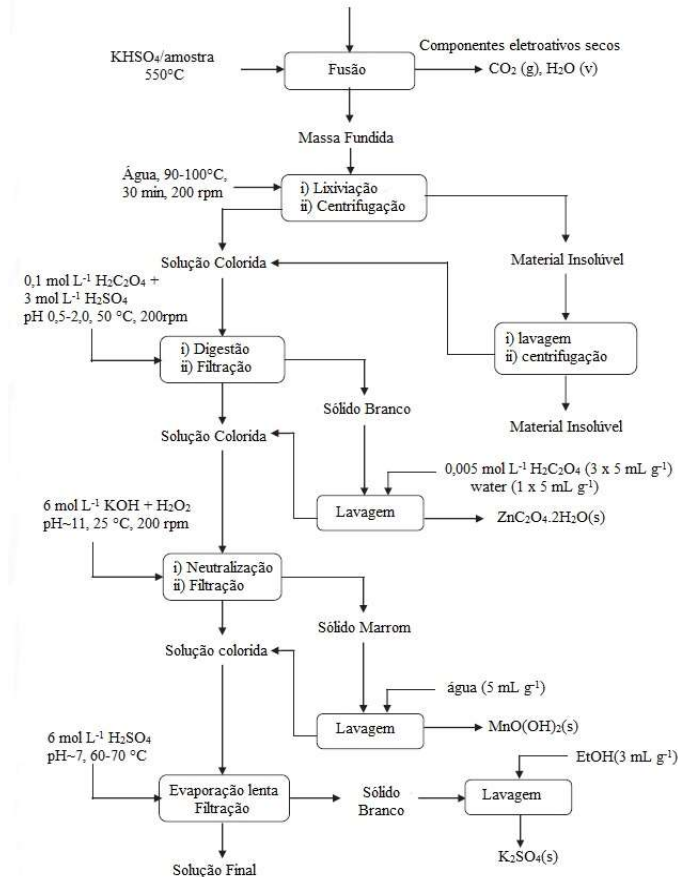
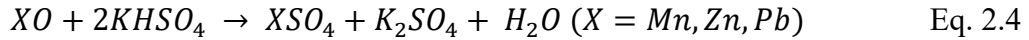


Figura 2.3. Esquema geral para a recuperação de Zinco e Manganês a partir de baterias alcalinas após fusão com KHSO₄ e lixiviação com água (Quintanilha *et al.*, 2014).

A **Tabela 2.2** sumariza os trabalhos que empregaram técnicas metalúrgicas para recuperação de zinco e manganês provenientes de baterias alcalinas, as quais apresentaram um ótimo resultado e grande potencial de aplicação. No entanto, as técnicas pirometalúrgicas requerem grandes quantidades de energia e o desprendimento de gases tóxicos na atmosfera. As técnicas de extração por solvente tradicionais empregam

solventes orgânicos com alto grau de inflamabilidade e toxicidade, gerando grandes quantidades de resíduos.

Tabela 2.2. Resumo das condições operacionais para recuperação de metais de baterias alcalinas através de processos metalúrgicos tradicionais.

Técnica	Recuperação	Referência
Pirometalurgia	Zn – 100% Mn – 63-87%	Belardi <i>et al.</i> , 2012
Precipitação Seletiva	> 92% de Zn e Mn	Quintanilha <i>et al.</i> , 2014
Extração por solvente	Zn – 90,0% Mn – 92,8%	Salgado <i>et al.</i> , 2013

Tendo em vista uma metodologia sustentável para a reciclagem de baterias, os sistemas aquosos bifásicos se mostraram eficientes na recuperação de metais a partir de fontes secundárias (Valadares *et al.*, 2018; Leite *et al.*, 2019; de Oliveira *et al.* 2017). Além disso, é uma ambientalmente amigável e compatível com os princípios da Química Verde.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. *Objetivo Geral*

Desenvolver um método eficiente baseado nos princípios da química verde para a recuperação seletiva de zinco e manganês provenientes de baterias alcalinas descartadas empregando sistemas aquosos bifásicos (SABs).

2.2.2. *Objetivos específicos*

- Investigar a influência da natureza e da concentração de quatro tipos diferentes de extratantes: 1,5-difeniltiocarbazona (ditizona), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272) e Bis (2-etil-hexil) fosfato (D2EHPA);
- Estudar o efeito do pH do meio reacional sobre a porcentagem de extração (%E) dos metais de interesse;
- Estudar a influência dos componentes formadores do SAB (polímero e sal) sobre o comportamento de extração dos íons metálicos;
- Estudar o efeito do comprimento da linha de amarração (CLA) do sistema sobre a extração dos íons metálicos;
- Estudar o efeito das massas de fases sobre o comportamento de extração dos íons metálicos;
- Otimizar todos os parâmetros supracitados utilizando amostras reais de licor de lixiviado de baterias alcalinas esgotadas.

2.3. EXPERIMENTAL

2.3.1. Instrumentação

Para a execução deste trabalho foi utilizado um pHmetro (Hanna, HI 221) equipado com eletrodo de vidro (Hanna, HI 1131) para medidas de pH das soluções. As soluções para a formação dos SAB foram preparadas medindo-se as massas necessárias de FS e FI utilizando-se uma balança analítica (Shimadzu, AY 220), com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. Utilizou-se também uma centrífuga (Excelsa II, FANEN), um banho termostático (Solab, SL152) e um agitador magnético (Velp Científica, ARE).

As concentrações de zinco e manganês foram quantificadas via Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry* - Varian, AA-240). A **Tabela 2.3** apresenta os parâmetros operacionais das análises químicas via FAAS. Os padrões das curvas analíticas foram preparados em solução aquosa do copolímero ou do eletrólito formadores do SAB de acordo com as devidas diluições de FS e FI recolhidas. Por exemplo, se a fase superior recolhida para análise apresentasse 50% (m/m) de polímero e fosse diluída dez vezes, os padrões da curva analítica iriam ser preparados em solução aquosa com concentração de polímero igual a 5% (m/m). Essa compatibilização entre amostras e padrões é importante, pois reduz efeitos de viscosidade durante a nebulização das amostras no espectrômetro de absorção atômica.

Tabela 2.3. Parâmetros do FAAS para a quantificação de Zinco e Manganês

Parâmetro	Zinco	Manganês
Corrente da Lâmapada	5 mA	5 mA
Oxidante/Combustível	Ar/Acetileno	Ar/Acetileno
Comprimento de onda	213,9	279,5
Largura da Fenda	1,0 nm	0,2 nm
Faixa de trabalho	0 – 1,5 mg kg ⁻¹	0 – 2,0 mg kg ⁻¹

2.3.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados para a realização deste trabalho apresentavam grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. A **Tabela 2.4** sumariza todos os reagentes utilizados, bem como o grau de pureza e os fornecedores.

Tabela 2.4. Reagentes utilizados na realização deste trabalho

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Copolímero L64	(EO) ₁₃ (PO) ₃₀ (EO) ₁₃ , MM = 2900 g mol ⁻¹	-	Sigma-Aldrich
Copolímero L35	(EO) ₁₁ (PO) ₁₆ (EO) ₁₁ , MM = 1900 g mol ⁻¹		
Citrato de Sódio dihidratado	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	99,0%	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)
Tartarato de Sódio dihidratado	C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ ·2H ₂ O	99,5%	
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	99,0%	
Hidróxido de Sódio	NaOH	99,0%	
1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O	99,0%	
2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272)	C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P	-	Cytec (Nova Jersey, EUA)
1,5-Difeniltiocarbazona (Ditizona)	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S	99,0%	Merck
Bis (2-etil-hexil) fosfato (D2EHPA)	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	97,0%	(Darmstadt, Alemanha)
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,0%	

Todos os experimentos foram executados utilizando água deionizada obtida pelo Ultrapore Water Simplicity UV (Millipore).

2.3.3. Desmontagem e lixiviação das baterias

As amostras de baterias alcalinas foram descarregadas com o auxílio de uma resistência de cerâmica, para evitar faíscas durante a abertura da pilha. A capa metálica foi retirada com o auxílio de uma pequena serra e o material interno foi separado e seco em estufa por 24h a 105°C. Posteriormente, o material foi moído em um moinho de argolas para diminuir o tamanho das partículas.

A lixiviação das amostras de baterias alcalinas foi feita utilizando uma solução de H_2SO_4 5% v/v e H_2O_2 4% v/v, em um balão de destilação sob refluxo com agitação contínua, por 2 horas à temperatura constante de 60°C (**Figura 2.4**). A razão sólido/líquido utilizada foi de 1g de material sólido para cada 30 mL de solução lixivante (Veloso *et al.*, 2005). Após a reação, o licor foi filtrado a vácuo e os metais constituintes da bateria foram determinados via FAAS.

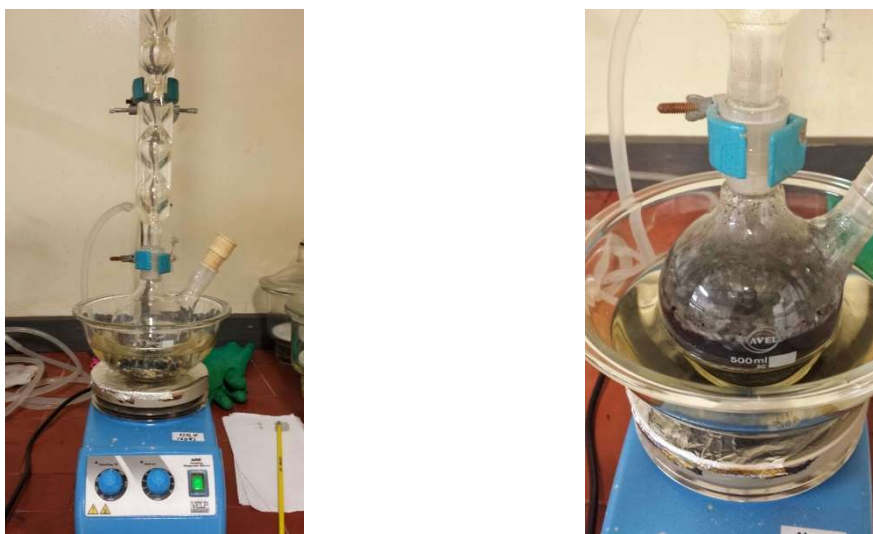


Figura 2.4. Esquema do sistema de refluxo utilizado na lixiviação da bateria alcalina

2.3.4. Preparação e composição dos SAB

Os SAB utilizados nos experimentos foram preparados a partir de soluções estoque de copolímero e eletrólito. As soluções estoque de cada componente foram preparadas medindo-se massas específicas de cada reagente em balança analítica, nas concentrações necessárias para a formação do SAB de acordo com o comprimento de

linha de amarração (CLA) trabalhado. Os valores de pH necessários para cada experimento foram ajustados apenas na água utilizada para o preparo das soluções de copolímero, com o objetivo de evitar a precipitação dos metais presentes no licor em meio alcalino, em três níveis diferentes de pH (3,00; 6,00 e 11,00), utilizando H₂SO₄ ou NaOH. As soluções estoque de sal foram preparadas utilizando o licor da bateria alcalina diluído como solvente.

Em geral, a preparação dos SAB foi feita misturando-se 2 g de solução de copolímero (L64 ou L35) com 2 g de solução de sal (Na₂SO₄, C₆H₅Na₃O₇ ou C₄H₄Na₂O₆) nas devidas concentrações de acordo com o CLA utilizado. Foram avaliados quatro SAB diferentes em relação ao comportamento de extração de zinco e manganês: L64 + Na₂SO₄ + H₂O, L64 + C₆H₅Na₃O₇.2H₂O + H₂O, L64 + C₄H₄Na₂O₆.2H₂O + H₂O e L35 + Na₂SO₄ + H₂O. As composições dos sistemas estudados encontram-se na **Tabela 2.5**.

Tabela 2.5. Concentrações em % (m/m) de polímero (mp) e sal (ms) na fase superior (FS), fase inferior (FI) para os SAB estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados.

FS		FI		CLA (%m/m)
mp	ms	mp	ms	
L64 + Na₂SO₄ + H₂O (Rodrigues <i>et al.</i>, 2009)				
34,31	3,10	0,55	8,58	33,55
41,73	2,23	0,55	9,60	41,83
L64 + C₄H₄Na₂O₆ + H₂O (Andrade <i>et al.</i>, 2011)				
43,03	4,01	2,70	12,86	41,28
L64 + C₆H₅Na₃O₇ + H₂O (Andrade <i>et al.</i>, 2011)				
42,99	2,84	1,37	11,72	42,56
L35 + Na₂SO₄ + H₂O (da Silva <i>et al.</i>, 2006)				
46,91	0,82	2,59	15,75	46,78

2.3.5. Soluções de trabalho e procedimentos para extração líquido-líquido

No preparo das soluções de sal utilizou-se o licor da bateria diluído dez vezes como solvente. As soluções de extratante (Cyanex 272, PAN, D2EHPA e Ditizona) tiveram como solvente as soluções de copolímero.

O procedimento de extração consistia em misturar 2,0000 g das soluções de copolímero e sal, em tubos de ensaio. Posteriormente, os tubos foram agitados manualmente por 3 min e centrifugados a 2500 rpm por 20 min, para acelerar o processo de separação de fases. Em seguida, foram colocados em um banho termostático a 25°C por 12h, para garantir o equilíbrio termodinâmico. Após isso, uma das fases foi recolhida e diluída para obtenção do sinal analítico via FAAS. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, além de um ensaio branco (ausência do licor), para cada ponto da curva de extração.

Pode-se ver na **Figura 2.5** representa, o esquema geral para separação/recuperação de Zn e Mn presentes no licor de lixiviado de baterias alcalinas.

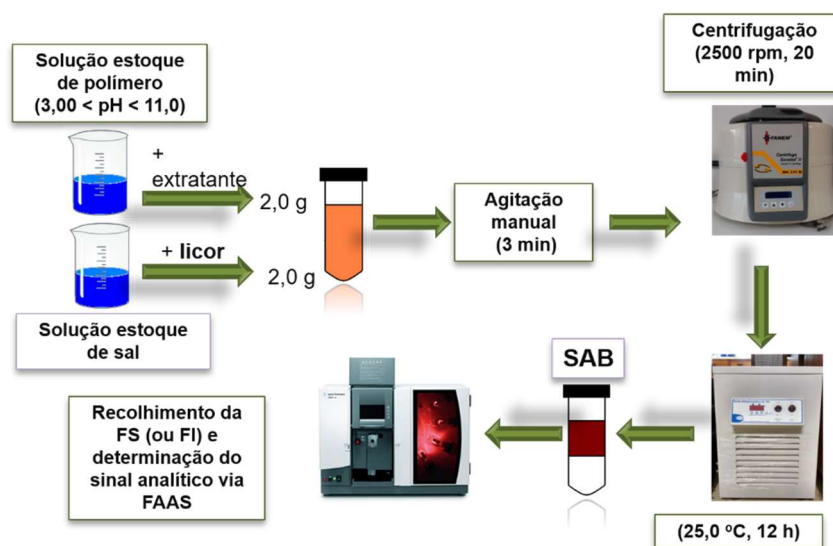


Figura 2.5. Representação esquemática do procedimento desenvolvido para extração/recuperação de Zn e Mn provenientes de baterias alcalinas

2.3.6. Avaliação das condições experimentais de extração

A porcentagem de extração (%E) foi utilizada como parâmetro para avaliar a eficiência de extração de Zn(II) e Mn(II) em SAB, e foi calculado de acordo a Equação 2.5:

$$\%E = \frac{n_M^{TP}}{n_M^{Tot}} \times 100 \quad \text{Eq. 2.5}$$

em que n_M^{TP} é o número de mols do íon metálico na fase superior e n_M^{Tot} é o número de mols do íon metálico adicionado ao sistema. A partir dos valores de %E, foram calculados os coeficientes de distribuição (D_M) de cada íon metálico de acordo com a Equação 2.6:

$$D_M = \frac{n_M^{TP} / m^{TP}}{n_M^{TP} / m^{BP}} \quad \text{Eq. 2.6}$$

em que n_M^{TP} / m^{TP} é concentração de metal na fase superior e n_M^{TP} / m^{BP} é a concentração de metal na fase inferior.

Para avaliar a tendência de separação entre as espécies metálicas durante processos de separação líquido-líquido, foi determinado o fator de separação entre os íon metálicos ($S_{i,j}$) que pode ser obtido através da Equação 2.7:

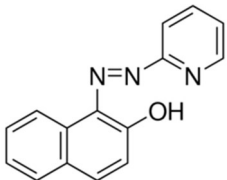
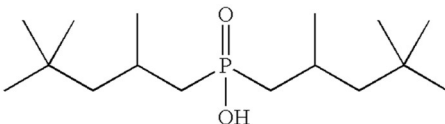
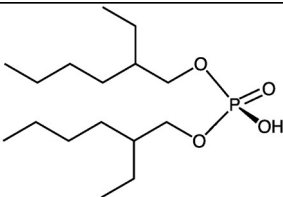
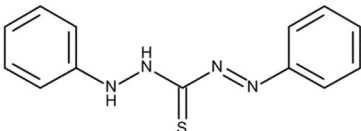
$$S_{i,j} = \frac{D_i}{D_j} \quad \text{Eq. 2.7}$$

em que D_i e D_j são os coeficientes de distribuição os íons metálicos i e j .

2.3.7. Efeito da natureza do extratante

Os efeitos da natureza de quatro extratantes diferentes, comumente utilizados em processos de extração por solvente, foram avaliados com concentração variando de zero até a solubilidade máxima de cada um na solução do copolímero L64 50% m/m. A eficiência de cada agente extratante foi avaliada em termos de porcentagem de extração (%E) de zinco e manganês. A **Tabela 2.6** sumariza as estruturas e a faixa de concentração dos agentes extratantes avaliados. Para cada experimento foi feito um teste similar na ausência de extratante, com a finalidade de estudar o comportamento de extração dos metais nessa condição. Em todos os estudos, utilizou-se o licor diluído 10 vezes.

Tabela 2.6. Estrutura e faixa de concentração dos agentes extratantes avaliados nesta etapa do trabalho.

Extratante	Estrutura	Concentração
1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN)		0 – 6,0 mmol kg ⁻¹
2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272)		0 – 45,0 mmol kg ⁻¹
Bis (2-etil-hexil) fosfato (D2EHPA)		0 – 76,0 mmol kg ⁻¹
1,5-Difeniltiocarbazona (Ditizona)		0 – 10,0 mmol kg ⁻¹

2.3.8. Efeito do eletrólito formador

Para estudar a natureza do eletrólito formador na %E de zinco e manganês, foram estudados quatro sistemas diferentes (L64 + Na₂SO₄ + H₂O, L64 + C₆H₅Na₃O₇.2H₂O + H₂O, L64 + C₄H₄Na₂O₆.2H₂O + H₂O e L35 + Na₂SO₄ + H₂O) com o objetivo de avaliar a influência do ânion formador do eletrólito na %E de zinco e manganês.

2.3.9. Influência do pH no meio reacional

Foi avaliada a influência do pH do meio reacional no comportamento de extração de zinco e manganês. O pH da água foi ajustado com soluções de NaOH ou H₂SO₄ dependendo da faixa de pH. Posteriormente, essas soluções foram utilizadas como solvente no preparo das soluções estoque do copolímero formador do SAB. Os valores de pH foram ajustados em 3,00; 6,00 e 11,00.

2.3.10. Influência do comprimento da linha de amarração e das massas de fase

Os dois últimos estudos relacionados a composição do SAB foram comprimento da linha de amarração CLA e efeito das massas de fase. Foram avaliados dois CLA diferentes para os SAB formados por L64 + Na₂SO₄ + H₂O e os valores encontram-se na **Tabela 2.5**. Já as massas de fase foram avaliadas de acordo com a razão entre as massas de FS/FI nas seguintes proporções entre FS e FI: 1/3; 1/2; 1/1; 2/1 e 3/1.

2.3.11. Influência da diluição do licor de baterias alcalinas

Para avaliar a influência da diluição do licor, foi construída uma curva de extração para Zn e Mn com diferentes diluições do licor de baterias alcalinas, com a finalidade de determinar qual o melhor fator de diluição para a separação/recuperação dos analitos de

interesse. Os fatores de diluição avaliados foram: 0, 2, 4, 6, 8 e 10. Em todos os fatores de diluição trabalhados, o licor diluído foi utilizado como solvente para a solução estoque de sal.

2.3.12. Estudo de extrações sucessivas

Depois de estabelecidas as condições ótimas para a separação de Zn e Mn, o licor da lixiviação da bateria alcalina foi submetido ao processo de extrações sucessivas em SAB. Neste estudo, foram preparados 12 g de solução de copolímero contendo o extratante na concentração ótima e 12 g da solução de eletrólito, utilizando o licor como solvente, em um tubo de centrifuga do tipo Falcon. Em seguida, o tubo foi agitado por 3 minutos, centrifugado por 25 minutos a 2000 rpm e deixado em banho termostático por 12 h. A finalidade da etapa de extrações sucessivas foi aumentar o fator de separação entre os íons metálicos de interesse. Em seguida, uma alíquota da fase superior foi recolhida e diluída para quantificação dos analitos, prática que foi repetida em todas as etapas. Além disso, recolheu-se cuidadosamente a fase superior para utilizá-la na próxima etapa de extração. Nesta etapa, o SAB preparado era composto por 6 g da fase superior recolhida na etapa anterior e 6,0000 g de uma nova fase inferior “pura” (ausência do analito). Todo o procedimento de extração foi novamente executado utilizando 2 g da fase superior recolhida na segunda etapa e 2 g de uma fase inferior nova, totalizando três extrações. A **Figura 2.6** sumariza o procedimento adotado no estudo de extrações sucessivas.

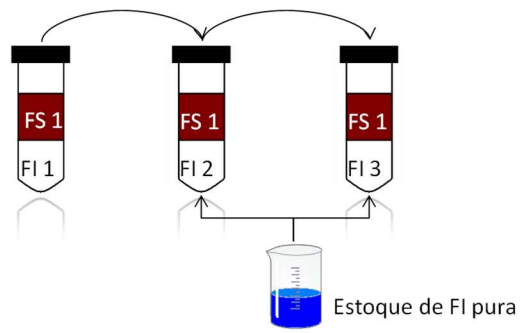
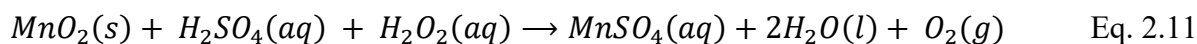
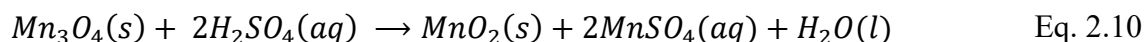
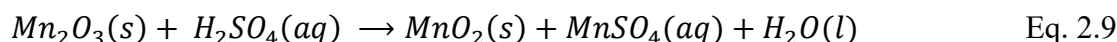
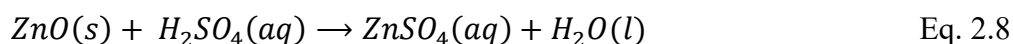


Figura 2.6. Representação esquemática para o procedimento de extrações sucessivas em três etapas utilizando sistemas aquosos bifásicos.

2.4. Resultados e Discussão

2.4.1. Lixiviação de Baterias Alcalinas

Antes de iniciar a investigação da melhor condição de separação entre Zn(II) e Mn(II) em SAB, foi realizada a lixiviação do material interno das amostras de baterias alcalinas descartadas. Os resíduos de baterias alcalinas comumente contêm óxidos de zinco e manganês, os quais são insolúveis em água e, por isso, é necessária a utilização de agentes lixiviantes para obter estes metais em solução. As seguintes equações demonstram a dissolução destes óxidos na presença de H_2SO_4 e H_2O_2 (De Souza *et al.*, 2001).



A **Tabela 2.7** sumariza os teores dos metais obtidos no licor do lixiviado das baterias, os quais estão compatíveis com trabalhos previamente publicados na literatura que utilizaram metodologias semelhantes de lixiviação, os quais empregaram H_2SO_4 como agente lixivante e H_2O_2 como auxiliar (Salgado *et al.*, 2003; Veloso *et al.*, 2005).

Tabela 2.7. Teores (%(m/m)) dos principais componentes presentes no lixiviado do material interno de baterias alcalinas

Zn	Mn	Fe	Referência
$25,90 \pm 0,04$	$33,38 \pm 0,07$	$0,068 \pm 0,007$	Este trabalho
$17,0 \pm 0,3$	$36,0 \pm 0,7$	-	(Veloso <i>et al.</i> , 2005)
$21,00 \pm 0,43$	$18,0 \pm 0,4$	-	(de Souza <i>et al.</i> , 2005)

A capa metálica das baterias é formada de aço e contém uma grande quantidade de ferro em sua composição. No entanto, somente o material interno da bateria foi submetido ao processo de lixiviação, o que justifica a pequena quantidade de ferro no licor de lixiviado, não necessitando de tratamento prévio para a precipitação deste íon metálico. Portanto, o licor de lixiviado obtido foi utilizado em todas as etapas de avaliação da melhor condição de separação de Zn(II) e Mn(II) em sistemas aquosos bifásicos.

2.4.2. Efeito do agente extratante

O agente extratante tem papel fundamental na extração de íons metálicos em SAB, uma vez que forma um complexo com o analito de interesse, o qual será particionado para a fase superior do sistema. Pode-se ver na **Tabela 2.8** a porcentagem de extração de Zn(II) e Mn(II) em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH=11,00, na presença dos agentes extratante D2EHPA, PAN, Cyanex 272 e Ditizona, todos com concentração igual a sua solubilidade máxima na solução estoque de L64, utilizando licor de lixiviado diluído dez vezes. Os valores de %E são representados em função do tipo de agente extrator utilizado.

Tabela 2.8. Extração de Zn e Mn em presença de Ditizona (10,0 mmol kg⁻¹), D2EHPA (76,0 mmol kg⁻¹), Cyanex 272 (45,0 mmol kg⁻¹) e PAN (6,00 mmol kg⁻¹) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 11,0.

Extratante	%E _{Zn}	%E _{Mn}
Ditizona	(93 ± 5)%	(9,1 ± 0,1)%
D2EHPA	(1 ± 1)%	(14,6 ± 0,5)%
PAN	(0,2 ± 0,2)%	(4,3 ± 0,7)%
Cyanex 272	(1,4 ± 1,4)%	(5,5 ± 0,6)%

Pelos resultados expostos na **Tabela 2.8**, é possível observar que apenas a presença de ditizona no sistema afeta o comportamento de extração dos íons Zn(II), concordando com o resultado de outro trabalho publicado na literatura, que utilizou ditizona como agente extratante de zinco em SAB (Mota *et al.*, 2016). Os demais extratantes (D2EHPA, Cyanex 272 e PAN) não influenciaram na %E (<10%) de zinco, e este permaneceu concentrado na fase inferior do sistema. Adicionado a isto, a partição do íon Mn(II) não sofreu influência significativa pela presença de nenhum dos agentes extratantes estudados (%E < 15%). Assim, apenas a presença de ditizona resultou em uma separação significativa entre os íons Zn(II) e Mn(II).

2.4.3. Comportamento de extração de íons metálicos em SAB

Pode-se ver na **Figura 2.7** os comportamentos de extração de Zn(II) e Mn(II) em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, em pH=3,00 em função da concentração de ditizona (DTZ).

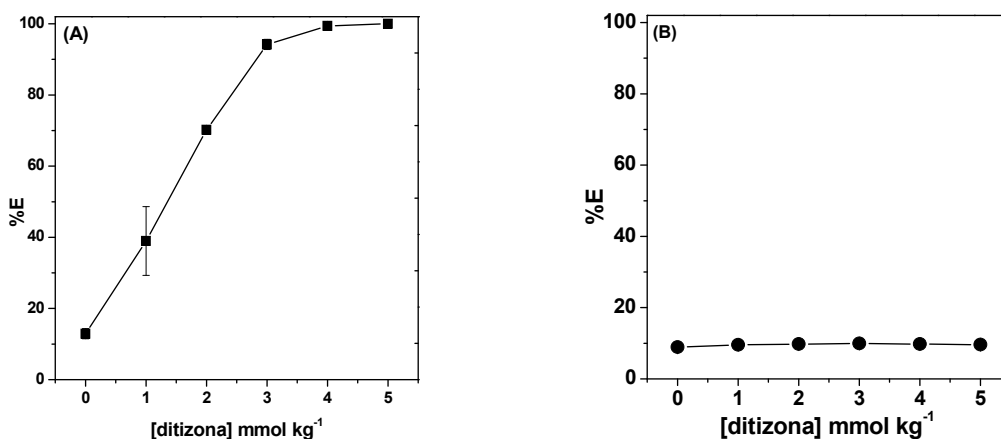
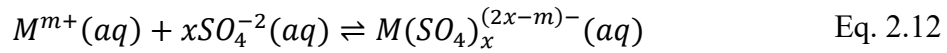


Figura 2.7. Comportamento de extração de (■) Zn(II) 0,7 mmol kg⁻¹ (A) e (●) Mn(II) 1.3 mmol kg⁻¹ (B) utilizando ditizona como agente extrator em pH=3,00 em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O, CLA = 41,83% m/m.

Analisando os gráficos da Figura 2.7, pode-se observar que, na ausência de extratante, tanto o zinco quanto o manganês foram extraídos para a fase superior do sistema, no entanto a porcentagem de extração se manteve próxima de 10,0%. Para concentrações de ditizona acima de 3,00 mmol kg⁻¹, praticamente todo o zinco é extraído para a fase superior do sistema (%E ≥ 95,0%). No entanto, a presença de ditizona não afeta a extração do Mn(II) (%E < 10,0%), o qual permanece concentrado na fase inferior do sistema.

Na ausência de ditizona, a maior parte do zinco permanece concentrado na fase inferior do sistema (~90%). Este comportamento pode ser atribuído às interações entre os cátions metálicos e os ânions sulfato, com a formação de complexos, como mostrado nas Equações 2.12 e 2.13:



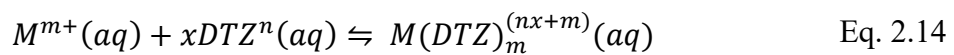
$$K_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}^{\ominus} = \frac{\gamma_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}} \cdot [M(SO_4)_x^{(2x-m)-}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]^x} \quad \text{Eq. 2.13}$$

em que $K_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}^{\ominus}$ é a constante de formação termodinâmica padrão do complexo metal-sulfato, γ_X é o coeficiente de atividade das espécies X e $[X]$ é a concentração de equilíbrio das espécies X ($X = M^{m+}, SO_4^{2-}, M(SO_4)_x^{(2x-m)-}$).

A constante de formação estabelece uma relação entre a concentração do complexo metálico e as concentrações do íon metálico e do ligante livre em solução. Quanto maior o valor de K , maior será a estabilidade termodinâmica do complexo formado entre o íon metálico e o ânion sulfato. No entanto, a eficiência de extração dos

íons metálicos é inversamente proporcional à constante de formação do complexo, considerando apenas as interações metal sulfato. As constantes de estabilidade dos complexos metal-sulfato são (em termos de $\log K$) 2,38 para o Zn(II) e 2,36 para o Mn(II) (Sillén e Martell, 1971).

Na ausência de ditizona (DTZ), apenas uma pequena fração de zinco é particionada para a fase superior do sistema (~10%). À medida que o agente extratante é adicionado, ocorre a formação de novos complexos, afetando diretamente na eficiência de extração do íon Zn(II), o qual será particionado preferencialmente para a fase superior do sistema. Este comportamento pode estar associado à formação de novos complexos metálicos entre o agente extrator e os íons metálicos. As espécies metal-DTZ possuem natureza hidrofóbica, comprovados pela baixa solubilidade de ditizona em água. Conseqüentemente, o complexo formado é concentrado na fase rica em L64, que contém micelas com núcleos hidrofóbicos capazes de interagir com espécies insolúveis em água (Rodrigues *et al.* 2008). O processo de formação do complexo metal-DTZ e a constante de formação associada são representadas pelas Equações 2.14 e 2.15.



$$K_{M(DTZ)_x}^{\ominus} = \frac{\gamma_{M(DTZ)_m^{(nx+m)}} \cdot [M(DTZ)_m^{(nx+m)}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{DTZ^n}^{2-} \cdot [DTZ^n]^x} \quad \text{Eq. 2.15}$$

em que $K_{M(DTZ)_x}^{\ominus}$ é a constante de formação termodinâmica do complexo metal-DTZ, n é a carga líquida da molécula de ditizona, que é dependente do pH do meio reacional, uma vez que se trata de um ácido fraco. γ_X é o coeficiente de atividade das espécies X e

$[X]$ é a concentração de equilíbrio das espécies X ($X = M^{m+}, DTZ^n, M(DTZ)_x^{(nx+m)}$). O $\log K$ para complexo Zn-DTZ é igual a 6,18 (Sillén e Martell, 1971).

Assim, a extração dos íons metálicos para a fase superior do SAB é governada por dois fatores. O primeiro é baseado na competição entre as espécies sulfato e ditizona pela complexação do metal. O valor de K para o complexo formado Zn-DTZ é consideravelmente maior que a constante do complexo Zn-sulfato, portanto os resultados obtidos estão compatíveis com a estabilidade das espécies complexas formadas, uma vez que o zinco é particionado para a fase superior do sistema.

O segundo fator responsável pela extração do íon metálico é a interação entre o complexo metal-DTZ formado e as macromoléculas do copolímero presente na fase superior do sistema. No presente estudo, o complexo formado particiona-se para a fase superior do sistema, que desloca o equilíbrio (Eq. 2.10) no sentido de incrementar a formação de complexo Zn-DTZ.

2.4.4. Efeito do pH na extração de íons metálicos em SAB

A **Figura 2.8** ilustra a influência do pH da fase superior nas extrações de Zn(II) e Mn(II) usando ditizona como agente extratante em SAB composto por L64 + Na₂SO₄ + H₂O. Em todos os valores de pH, a %E do Zn(II) aumentou gradativamente com a concentração de ditizona no meio, atingindo um patamar entre as concentrações 3,00 e 5,00 mmol kg⁻¹. O comportamento de extração de zinco foi muito parecido nos pH 3,00 e 11,0, com porcentagens máximas de extração iguais a 100,0% e 97,6%, respectivamente. No entanto, em pH 6,00 a maior porcentagem de extração foi de 78%. Por outro lado, a extração do Mn(II) aumentou para aproximadamente 20% em pH 11,0, independente da presença de ditizona. Porém em pH 3,00 e 6,00, a porcentagem de

extração do manganês permaneceu próxima de 10%, independente da concentração de agente extratante no meio.

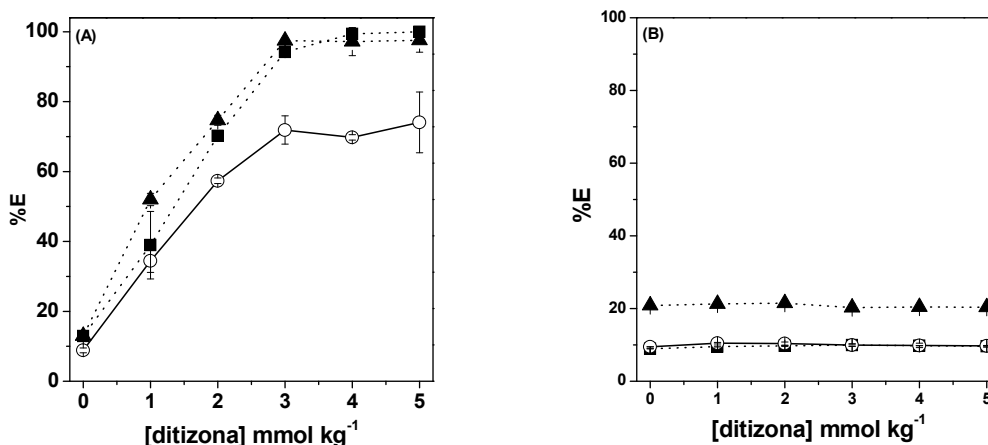


Figura 2.8. Efeito do pH, (■) pH = 3,00; (○) pH = 6,00 e (▲) pH = 11,00, para %E de Zn(II) 0,7 mmol kg⁻¹ (A) e Mn(II) 1,3 mmol kg⁻¹ (B) utilizando ditizona como agente extratante em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 41,83% m/m).

O pH tem um papel muito importante na distribuição dos íons metálicos em SAB quando se trata da competição entre as interações do ânion do sal, do agente extratante e do íon hidróxido (especialmente em meio alcalino) com o Zn(II) e o Mn(II). O balanço entre essas interações é fortemente afetado pelo pH do meio, uma vez que a carga do íon sulfato e a concentração do OH⁻ são afetados por este fator. Considerando a distribuição de espécies do íon sulfato, em pH 3,00 haverá mais íon bissulfato (HSO₄⁻) que em pH 6,00 ($pK_a^{SO_4^{-2}} = 2$) (Skoog *et al.*, 2006). Portanto, levando em conta que a interação eletrostática entre o Zn(II) e o HSO₄⁻ é muito fraca quando comparada a interação entre o Zn(II) e o SO₄⁻², foi possível obter maiores %E de extração para o zinco em pH 3,00.

Por outro lado, mesmo quando os íons sulfato estão totalmente desprotonados, o que poderia levar a uma diminuição na eficiência de extração de zinco, em pH 11,0 a

concentração do íon hidroxila no meio será maior podendo promover a formação de hidroxí-complexos tanto com o Zn(II) quanto com o Mn(II), os quais são particionados para a fase superior. Portanto, nos estudos subsequentes manteve-se o pH da fase superior em 3,00.

2.4.5. Efeito do eletrólito formador do SAB

Foi realizado um estudo para verificar a influência do eletrólito formador dos SAB, o qual tem grande influência no comportamento de extração dos íons metálicos presentes no sistema (da Cunha *et al.*, 2016). Os ânions formadores do eletrólito podem interagir de forma eletrostática ou por complexação com o íon metálico, dificultando a partição do mesmo para a fase superior do sistema. Este efeito pode ser observado na **Figura 2.9**, onde foram estudados SAB formados por L64 + sal ((■) Na₂SO₄ ou (●) Na₃C₆H₅O₇ ou (▲) Na₂C₄H₄O₆) + H₂O na presença de ditizona em pH = 3,00. Foram estudados diferentes sistemas em CLA semelhantes, com o objetivo de manter a magnitude das diferenças das propriedades termodinâmicas intensivas das fases inferior e superior do sistema, avaliando apenas a natureza do sal formador do sistema.

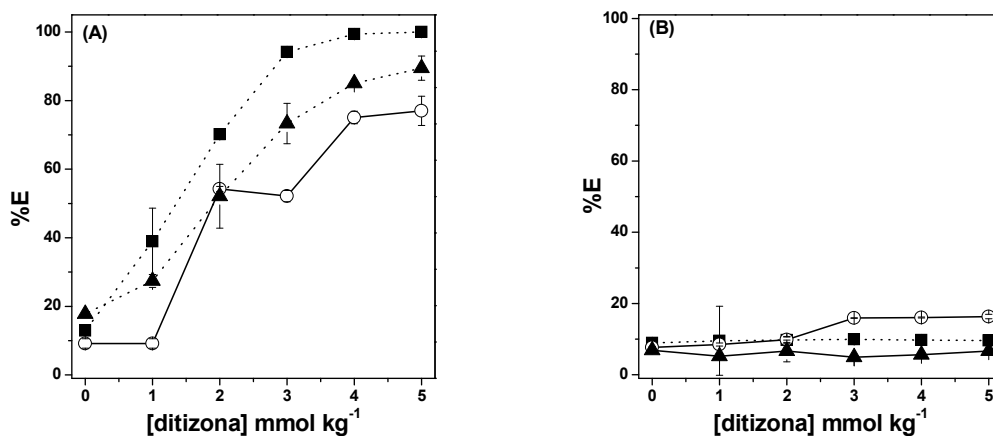


Figura 2.9. Efeito do eletrólito formador do SAB na %E de Zn(II) (A) e de Mn(II) (B) em SAB formado por L64 + sal ((■) Na₂SO₄ ou (○) Na₃C₆H₅O₇ ou (▲) Na₂C₄H₄O₆) + H₂O na presença de ditizona em pH = 3,00.

O efeito do eletrólito formador não foi significativo no comportamento de extração do íon Mn(II) (Fig. 2.9B), uma vez que o cátion metálico permaneceu concentrado na fase inferior do sistema (%E ≤ 16%), independente da constituição do SAB. Por outro lado, a %E do íon Zn(II) foi significativamente influenciada pela variação do eletrólito formador do sistema (Fig. 2.9A). Como todos os eletrólitos avaliados eram formados por sais de sódio, este comportamento pode estar associado às interações entre o ânion do eletrólito e o cátion metálico. Quanto mais intensas as interações metal-ânion, maior será a tendência de o íon metálico permanecer concentrado na fase inferior do sistema.

As constantes de formação dos ânions citrato, tartarato e sulfato com o cátion Zn(II) (em termos de log *K*) são 4,20; 3,31 e 2,38 (Sillén e Martell, 1971) e a %E máxima obtida foi igual a (76 ± 4)%, (89,5 ± 3,5)% e (99,999 ± 0,001)%, para cada eletrólito, respectivamente. Diante dos valores das constantes, fica claro que a complexação do Zn(II) pelo ânion citrato é mais efetiva quando comparada aos ânions sulfato e tartarato, o que justifica os menores valores de %E para o SAB formado por L64 + Na₃C₆H₅O₇ +

H₂O. Diante dos resultados obtidos, verificou-se que o SAB formado pelo ânion sulfato apresentou a melhor condição de separação entre os cátions metálicos de interesse, na qual o cátion Zn(II) foi extraído quantitativamente para a fase superior do sistema, pela ação do agente extrator ditizona, enquanto o íon Mn(II) permaneceu concentrado na fase inferior do SAB. Portanto, os demais estudos foram executados em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH igual a 3,00. Este resultado está compatível com outros trabalhos da literatura em que a utilização de Na₂SO₄ possibilitou melhores condições de extração de analitos estratégicos (Leite *et al.*, 2017).

2.4.6. Efeito do copolímero formador do SAB

Outro fator muito importante no estudo de partição de íons metálicos em SAB é a natureza do polímero formador do sistema, uma vez que os polímeros utilizados nesse estudo possuíam massas molares e grau de hidrofobicidade diferentes. O gráfico da **Figura 2.10** ilustra o comportamento de extração de Zn(II) e Mn(II) em SAB formado por L35 + Na₂SO₄ + H₂O ou L64 + Na₂SO₄ + H₂O.

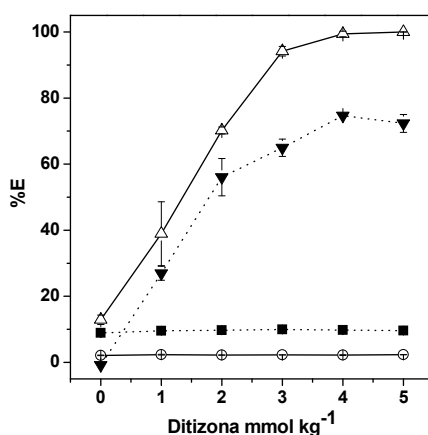


Figura 2.10. Efeito do polímero formador do SAB na %E de Zn(II) 0,7 mmol kg⁻¹, em SAB (Δ) L64 ou (▼) L35, e Mn(II) 1,3 mmol⁻¹, em SAB (■) L64 ou (○) L35, utilizando ditizona como agente extratante, em pH = 3,00.

Nota-se que a partição do íon Zn(II) é bastante influenciada pelo polímero formador do sistema. Em SAB formado por L35 foi observado uma extração máxima de 75%, enquanto no SAB formado por L64 a %E máxima obtida foi praticamente igual a 100%, para concentração de ditizona igual a 5,00 mmol kg⁻¹. Apesar de a %E do Mn(II) ter aumentado para 10%, a separação entre os analitos foi maior em SAB formado por L64.

As diferenças na partição do íon Zn(II) podem ser atribuídas às características hidrofóbicas de cada um dos copolímeros avaliados. O L35 possui massa molar igual a 1900 g/mol e 50% de óxido de etileno (EO) em sua constituição, bloco hidrofílico, enquanto o L64 tem massa molar igual a 2900 g/mol e 40% de óxido de EO. Tais diferenças de constituição e a maior massa molar garantem uma maior hidrofobicidade ao L64, aumentando a intensidade das interações do complexo hidrofóbico Zn-DTZ com o copolímero concentrado na fase superior do sistema, favorecendo a partição do complexo para a FS e deslocando o equilíbrio no sentido formar mais espécies Zn-DTZ (equação 2.10).

O resultado apresentado está compatível com outros trabalhos da literatura, os quais tiveram o L64 como polímero formador do sistema (de Lemos *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2013). Portanto, o uso de L64 como polímero formador do sistema garante uma maior %E do íon Zn(II), aumentando o fator de separação entre os íons metálicos de interesse.

2.4.7. *Influência do comprimento da linha de amarração*

Em estudos envolvendo partição de íons metálicos em SAB é importante determinar o comprimento da linha de amarração (CLA) do sistema, uma vez que esta variável normalmente influencia significativamente a distribuição dos solutos entre as

fases (de Lemos *et al.*, 2013). Em vista disso, os comportamentos de extração dos íons Mn(II) e Zn(II) foram estudados em função do CLA para o SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O, na presença de ditizona em pH=3,00 e os resultados obtidos são mostrados no gráfico da **Figura 2.11**. Nota-se que não houve diferença significativa na partição do íon Mn(II) com a variação do CLA e a %E máxima obtida foi menor que 15,0%. Por outro lado, com CLA = 41,83% m/m, foi possível obter um maior fator de separação entre os analitos de interesse (%E_{Zn} ~ 100%), para concentração de ditizona igual a 5,00 mmol kg⁻¹.

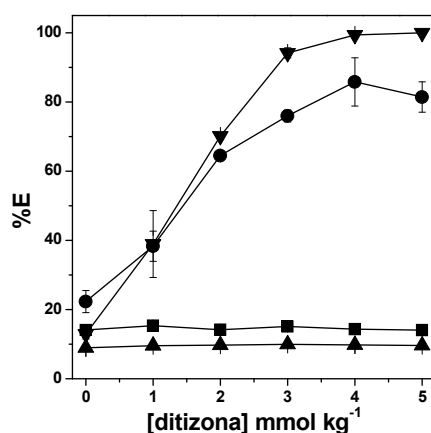


Figura 2.11. Efeito do comprimento da linha de amarração na %E de Zn(II), (●) CLA = 33,55% m/m ou (▼) CLA = 41,83% m/m, e Mn(II), (■) CLA = 33,55% m/m ou (▲) CLA = 41,83% m/m, em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O, na presença de ditizona em pH = 3,00.

Este comportamento pode ser atribuído a uma maior diferença de composição entre as fases do sistema, portanto, com o aumento do CLA aumenta-se a concentração de polímero na fase superior e a de sal na fase inferior. Por conseguinte, com a maior concentração de polímero, aumenta também a quantidade de sítios de interação entre o complexo Zn-DTZ e as micelas formadas pelo copolímero, deslocando o equilíbrio de

complexação no sentido de formação do complexo (Eq. 2.10). Em contrapartida, o aumento da concentração de sal no sistema garante que o Mn(II) permaneça concentrado na fase inferior do sistema, uma vez que este íon metálico tem uma grande afinidade pela fase rica em eletrólito.

Diante destes fatos, nas condições de trabalho em que o CLA era igual a 41,83% m/m foi possível obter uma melhor condição de separação entre os íons Mn(II) e Zn(II).

2.4.8. Efeito da razão entre as massas de fase

Outro fator importante no estudo de extração de íons metálicos em SAB é o efeito da razão entre as massas das fases superior e inferior do sistema, uma vez que permite avaliar a possibilidade de pré-concentração de analitos em SAB, o que pode diminuir os custos da técnica, principalmente em relação ao consumo de polímero, que é o reagente mais caro utilizado na preparação dos sistemas. O gráfico da Figura 2.12 ilustra a %E de Zn(II) e Mn(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em presença de ditizona em função da razão entre as massas de fase superior e inferior (FS/FI).

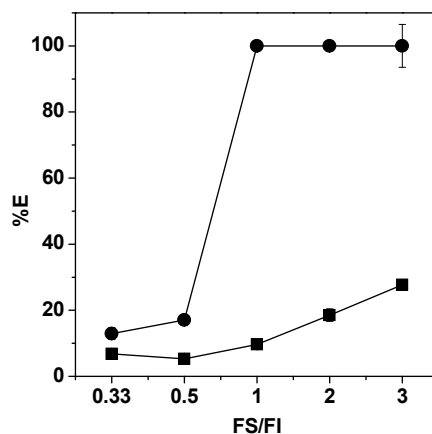


Figura 2.12. Efeito da razão das massas de fase (FS/FI) na extração de (●) Zn(II) e (■) Mn(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 41,83% m/m) na presença de ditizona 5,00 mmol kg⁻¹, em pH = 3.00.

Pelos resultados, é possível inferir que quando a razão FS/FI é menor que 1 (ou seja, mais FS em relação a FI), a separação entre os dois metais não foi satisfatória. No entanto, quando a razão entre as massas de fase é maior que 1, foi obtida uma separação satisfatória entre os íons metálicos, com %E_{Zn} = 100% e %E_{Mn} = 9,6%.

A dependência entre separação/extração dos analitos das fases é o resultado do balanço entre dois fenômenos distintos. Apesar de a pré-concentração aumentar, a porcentagem de extração de Zn(II) diminui quando a massa da fase superior é menor, uma vez que estão disponíveis uma menor quantidade de sítios de interação entre o complexo Zn-DTZ e a macromolécula do copolímero. Por outro lado, quando a massa da fase superior é igual ou maior em relação à fase inferior houve um aumento na extração do íon Mn(II), que por conter uma maior quantidade de sítios de interação é capaz de extrair uma maior quantidade de complexos metálicos antes de alcançar a saturação energética.

Portanto, dentre as razões mássicas avaliadas, foi obtido melhor resultado quando as massas das fases eram maiores ou iguais a 1. Este resultado está coerente com outro

trabalho já publicado na literatura, no qual a melhor condição de extração/separação entre cobre e cobalto provenientes de baterias íon lítio, foi obtida em SAB composto por L64 + Na₂SO₄ + H₂O com razão entre de massas de fase igual a 1, o mesmo sistema otimizado nesse trabalho (Leite *et al*, 2017).

2.4.9. Efeito da diluição do licor

Apesar de todos os estudos terem sido executados utilizando-se o licor de baterias alcalinas diluído como solvente para a solução de eletrólito, foi necessário avaliar o efeito de diferentes diluições do licor na extração dos íons metálicos. A Figura 2.13 ilustra o comportamento de extração dos íons metálicos para o SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 3,00, em presença de 5,00 mmol kg⁻¹ de ditizona em função da diluição do licor.

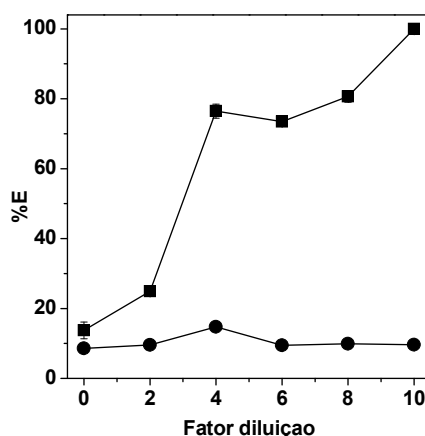


Figura 2.13. Efeito da diluição do licor de lixiviado de baterias alcalinas na %E de (■) Zn(II) e (●) Mn(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 3,00, em presença de 5,00 mmol kg⁻¹ de ditizona.

Como a fase inferior do SAB é rica em eletrólito, a utilização do licor concentrado aumenta ainda mais essa carga iônica no sistema, o que pode dificultar a partição do íon Zn(II), fato que foi observado nos menores fatores de diluição trabalhados. À medida que a diluição do licor aumentou, observou-se também um crescimento considerável na

extração de zinco. No entanto, a partir de fatores de diluição iguais a 4 já foi possível obter bons resultados de separação entre os dois metais, que poderiam ser aumentados através de estudos de extração sucessivas. No entanto, optou-se por trabalhar com o licor diluído 10 vezes, uma vez que nesta condição foi obtida a melhor separação entre Zn e Mn ($S_{Zn/Mn} = 1,2 \times 10^6$), em apenas uma etapa de extração.

2.4.10. Extrações sucessivas

Após a definição das melhores condições de separação entre Zn(II) e Mn(II), foi realizado um estudo de extrações sucessivas com o objetivo de aumentar ainda mais o fator de separação ($S_{Zn/Mn}$). A Figura 2.14 contém um gráfico de barras com os valores de $S_{Zn/Mn}$ obtidos em três etapas de extração.

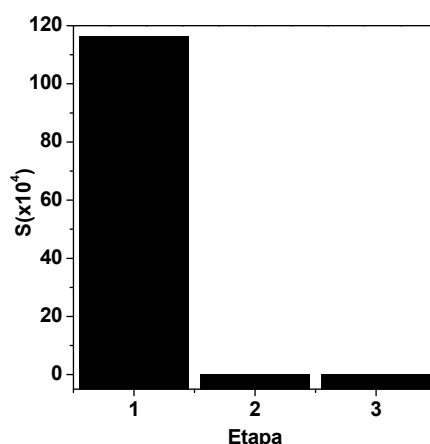


Figura 2.14. Recuperação de Zn(II) e Mn(II) provenientes de baterias alcalinas em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 3,00, empregando etapas sucessivas de extração.

Nota-se que o fator de $S_{Zn/Mn}$ diminui de uma etapa para outra, como consequência da diminuição da porcentagem de extração do íon Zn(II), que é particionado para a nova fase inferior nas sucessivas etapas de extração. Em plantas hidrometalúrgica, estágio de extração líquido-líquido ocorre em várias etapas. No entanto, o método

proposto apresentou um valor de $S_{Zn/Mn}$ igual a $1,2 \times 10^6$, valor extremamente alto, obtido em apenas uma etapa de extração. De acordo com a literatura, valores de fator de separação maior que 10^3 são considerados satisfatórios (de Lemos *et al*, 2012). O alto valor de $S_{Zn/Mn}$ obtido demonstra o grande potencial dos sistemas aquosos bifásicos para a recuperação seletiva de Zn e Mn, ressaltando a possibilidade de aplicação do método em processos hidrometalúrgicos.

2.5. Conclusão

Foi desenvolvido uma metodologia sustentável, empregando sistemas aquosos bifásicos, uma técnica promissora, para a extração seletiva de Zn(II) e Mn(II) provenientes de baterias alcalinas esgotadas. O método desenvolvido apresentou-se eficiente, atingindo um fator de separação $S_{Zn/Mn} = 1,2 \times 10^6$, em apenas uma etapa de extração, utilizando SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O, na presença de ditizona em pH = 3,00.

Os resultados demonstraram que o uso dos SABs como técnica de extração líquido-líquido é muito eficiente para a recuperação/separação de metais estratégicos. Além disso, a metodologia proposta se enquadra nos princípios da química verde, uma vez que o SAB é composto majoritariamente por água e reagentes não-tóxicos, não-inflamáveis e biodegradáveis. No entanto, são necessários mais estudos para avaliar a metodologia em relação aos custos de processos, geração e tratamento de resíduos, bem como a viabilidade de reutilização dos polímeros e dos agentes extratantes. Portanto, novos estudos são necessários para a consolidação da metodologia desenvolvida, bem como para a aplicação em larga escala.

2.6. Referências

- Ammann, P., 1995. Economic considerations of battery recycling based on the Recytec process. *Journal of Power Sources* 57(1-2), 41-44.
- Anulf, T., 1990. SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries - an industrialized and environmentally safe process, 6th INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE. *Anais, Cadmium Association UK*, pp. 161-163.
- Belardi, G., Lavecchia, R., Medici, F., Piga, L., 2012. Thermal treatment for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries. *Waste Management* 32(10), 1945-1951.
- Buzatu, M., Saceanu, S., Ghica, V.G., Iacob, G., Buzatu, T., 2013. Simultaneous recovery of Zn and MnO₂ from used batteries, as raw materials, by electrolysis. *Waste Management* 33(8), 1764-1769.
- Buzatu, M., Saceanu, S., Petrescu, M.I., Ghica, G.V., Buzatu, T., 2014. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *Journal of Power Sources* 247, 612-617.
- Cui, J., Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158(2-3), 228-256.
- da Cunha, R.C., Patricio, P.R., Rodriguez Vargas, S.J., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2016. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. *Journal of Hazardous Materials* 304, 417-424.
- da Silva, M.C.H., da Silva, L.H. M., Amim Junior, J., Guimaraes, R.O., Martins, J.P., 2006a. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51(6), 2260-2264.

- de Andrade, V.M., Rodrigues, G.D., Maduro de Carvalho, R.M., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2011. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 plus organic salt plus water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal* 171(1), 9-15.
- de Lemos, L.R., Boggione Santos, I.J., Rodrigues, G.D., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2012. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials* 237, 209-214.
- de Lemos, L.R., Campos, R.A., Rodrigues, G.D., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2013. Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* 115, 107-113.
- de Oliveira, W.C.M., Rodrigues, G.D., Mageste, A.B., de Lemos, L.R., 2017. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems. *Chemical Engineering Journal* 322, 346-352.
- de Souza, C., de Oliveira, D.C., Tenorio, J.A.S., 2001. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *Journal of Power Sources* 103(1), 120-126.
- de Souza, C., Tenorio, J.A.S., 2004. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources* 136 (1), 191-196.
- Duracell, 2012. Alkaline-Manganese Dioxide Technical Bulletin. <https://www.duracell.com/enus/techlibrary/technical-bulletins/>.

- Krebs, A., 1999. Recycling of household batteries and heavy metal containing wastes. Rewas'99 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology Volume I-iii, 1109-1116.
- Leite, D.S., Carvalho, P.L.G., Lemos, L.R.d., Mageste, A.B., Rodrigues, G.D., 2017. Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems. *Hydrometallurgy* 169, 245-252.
- Money, K.L., Hanewald, R.H., Bleakney, R.R., Iss, 2000. INMETCO technology for steel mill waste recycling, 58th Electric Furnace Conference/17th Process Technology Conference. Orlando, Fl, pp. 547-560.
- Mota, M.F.B., Gama, E.M., Rodrigues, G.D., Costa, L.M., 2016. Optimization and validation of an environmentally friendly method for zinc determination in new and used lubricating oil samples. *Analytical Methods* 8(48), 8435-8442.
- Quintanilha, C.L., Afonso, J.C., Vianna, C.A., Gante, V., Mantovano, J.L., 2014. Recovery of manganese and zinc via sequential precipitation from spent zinc-MnO₂ dry cells after fusion with potassium hydrogenosulfate. *Journal of Power Sources* 248, 596-603.
- Rodrigues, G.D., de Lemos, L.R., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2013. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *Journal of Chromatography A* 1279, 13-19.
- Rodrigues, G.D., Hespanhol da Silva, M.d.C., Mendes da Silva, L.H., Teixeira, L.S., de Andrade, V.M., 2009a. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15)K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54(6), 1894-1898.

- Rodrigues, G.D., Hespanhol da Silva, M.d.C., Mendes da Silva, L.H., Paggioli, F.J., Minim, L.A., dos Reis Coimbra, J.S., 2008. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology* 62(3), 687-693.
- Sadeghi, S.M., Vanpeteghem, G., Neto, I.F.F., Soares, H., 2017. Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. *Waste Management* 60, 696- 705.
- Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., 2003. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 115(2), 367-373.
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy* 97(3-4), 158-166.
- Schweers, M.E., Onuska, J.C., Hanewald, R.K., 1992. A pirometallurgical process for recycling cadmium containing batteries. *HMC-SOUTH' 92, Anais*, 333-335.
- Serstevens, A., 1990. *Process for the recycling of salt and alkaline batteries*. USA.
- Serstevens, A., 2001. c, E.P. (Ed.).
- Sillén, L.G., Martell, A.E., 1971. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, First Edition ed. Burlington House, London.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 2006. *Fundamentos de Química Analítica*, 8^a Edição ed. Thomson Learning Ltda.
- Tanong, K., Coudert, L., Mercier, G., Blais, J.F., 2016. Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process. *Journal of Environmental Management* 181, 95-107.

Valadares, A., Valadares, C.F., de Lemos, L.R., Mageste, A.B., Rodrigues, G.D., 2018.

Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using aqueous two-phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy* 181, 180-188.

Veloso, L.R.S., Rodrigues, L., Ferreira, D.A., Magalhaes, F.S., Mansur, M.B., 2005.

Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources* 152(1), 295-302.

**CAPÍTULO 3 – Estudos de extração de elementos
terra rara provenientes de lâmpadas fluorescentes
empregando otimização multivariada em Sistemas
Aquosos Bifásicos**

3.1. Introdução

3.1.1. Fontes secundárias para obtenção de Elementos terra rara

Os elementos terra rara (ETR) são um grupo de 17 elementos metálicos (15 lantanídeos, escândio e ítrio) quimicamente similares. Embora os ETR estejam distribuídos em toda a crosta terrestre, eles estão concentrados principalmente na China, que monopoliza quase toda a produção mundial (USGS, 2018). Além disso, a indústria chinesa detém a extração de óxidos de ETR e a tecnologia para a obtenção dos elementos individuais, o que é considerado um desafio, uma vez que estes elementos ocorrem juntos na natureza e possuem reatividades parecidas (Alonso *et al.*, 2012).

Os ETR são componentes fundamentais em produtos de tecnologia “*low carbon*” como baterias de automóveis híbridos, lâmpadas fluorescentes e de LED, os quais são cada vez mais consumidos em todo o mundo, devido ao baixo consumo de energia. Portanto, a demanda por esses metais cresce a cada ano devido exigências do mercado por tecnologias sustentáveis (Dutta *et al.*, 2016). Com o objetivo de suprir as necessidades da indústria e contornar o monopólio de produção chinês, muitos trabalhos propõem metodologias para recuperação de ETR a partir de fontes secundárias, como lixo eletrônico (Hu *et al.*, 2017; Jha *et al.*, 2016). As principais fontes estudadas são baterias automotivas (níquel metal-hidreto) que podem conter até 3 kg de ETR (entre 8 – 10% m/m) e pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes que podem conter cerca de 8% em massa de ETR (Binnemans *et al.*, 2013).

O pó fosfórico (*phosphorus*) ou pó fluorescente é composto por três pós diferentes (vermelho, azul e verde), os quais são responsáveis pela luz branca emitida pela lâmpada. A **Tabela 3.1** sumariza os principais elementos terra rara bem como o teor médio de cada um no pó fluorescente (Tunsu *et al.*, 2014).

Tabela 3.1. Teor médio (g/kg) de elementos terra rara presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes

Elemento	Ce	Gd	Eu	La	Tb	Y
Teor médio (g/kg do pó)	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,7 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,90 ± 0,04	95 ± 5

Observa-se que o pó fosfórico possui uma composição rica em ETR, principalmente ítrio, mostrando o alto potencial das lâmpadas fluorescentes como fonte secundárias de metais com grande valor de mercado (Innocenzi *et al.*, 2013).

3.1.2. Processos de recuperação de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes

Lâmpadas fluorescentes descartadas possuem alto valor agregado, uma vez que a maioria dos componentes podem ser reaproveitados. O fluxograma da **Figura 3.1** mostra os principais destinos dos componentes das lâmpadas após a reciclagem (Apliquim Brasil, 2019). Observa-se que os destinos do pó fosfórico não empregam processos de recuperação de metais, uma vez que geralmente são encaminhados para indústrias de cimento, asfalto, tintas e revestimento.

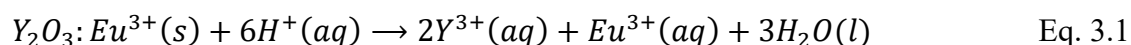
Baseado no grande potencial do pó fosfórico como fonte secundária de ETR e na grande demanda da indústria de tecnologia por esses metais, muitos trabalhos publicados na literatura propõem metodologias para a recuperação desses metais (de Michelis *et al.* 2011; Rabah, 2008; Yang *et al.*,2013). A maioria dos processos envolvem lixiviação ácida com posterior precipitação seletiva e/ou extração por solvente.



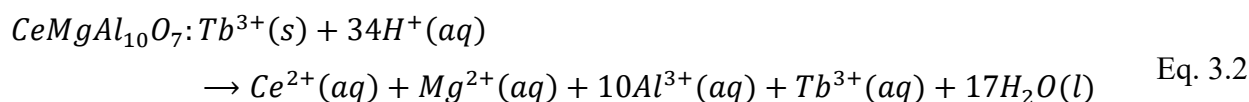
Figura 3.1. Fluxograma para reciclagem de lâmpadas fluorescentes (Apliquim Brasil, 2019)

Tunsu e colaboradores (2014), otimizaram a lixiviação do pó fosfórico em relação a concentração e a natureza do agente lixiviante, a temperatura, o tempo de reação e agitação. A lixiviação do resíduo ocorreu com consumo de H^+ , liberando os íons metálicos presentes no pó em sua forma livre, processo representado pelas equações 3.1 a 3.3:

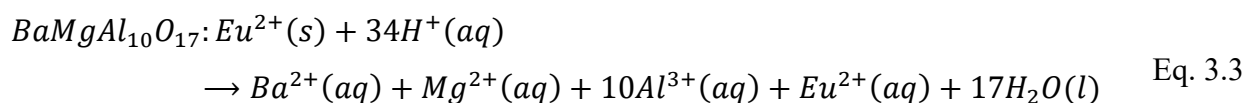
Fósforo vermelho:



Fósforo azul:



Fósforo verde:



Analisando o gráfico da **Figura 3.2** observa-se a utilização do ácido nítrico como agente lixiviante foi seletiva para ítrio e európio em baixas concentrações, resultado compatível com os objetivos do trabalho. Ao final, as condições otimizadas para lixiviação do pó fosfórico foram HNO₃ a 0,5 mol/L, agitação constante a (20 ± 1)° C por 24h, com razão sólido/líquido igual a 10% m/v, as quais proporcionaram um rendimento de extração próximas de 100% para ítrio e európio, com baixo rendimento de lixiviação de mercúrio (Tunsu *et al.* 2014).

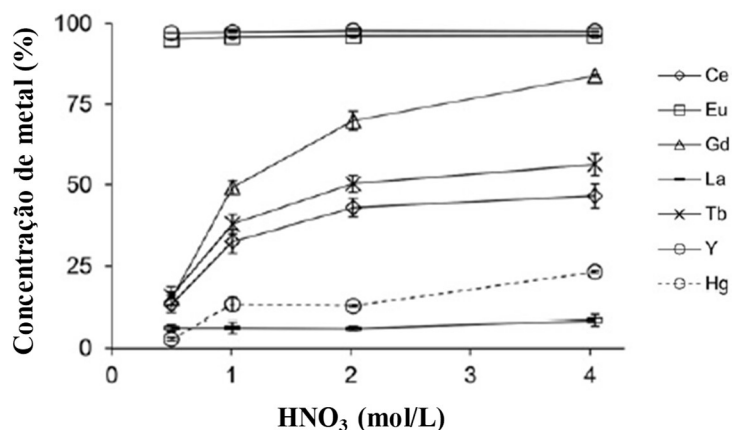
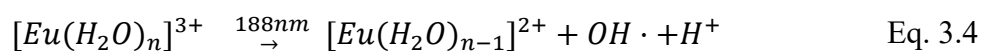


Figura 3.2. Recuperação de ETR através lixiviação de pó fosfórico utilizando ácido nítrico como agente lixiviante (razão sólido/líquido igual a 10% m/v, T = (20 ± 1)°C, t = 168h) (Tunsu *et al.*, 2012).

Van den Bogaert e colaboradores utilizaram licor de lixiviado de pó fosfórico para a recuperação seletiva de európio. A lixiviação com ácido sulfúrico disponibilizou íons Eu(III) e Y(III) em solução. Para a separação dos metais o európio foi reduzido a Eu(II), através de uma reação fotoquímica (Eq. 3.4). Após 50h de iluminação na presença de radical isopropanol como agente redutor, 50% do európio foi removido por precipitação com sulfato (Eq. 3.5). Ao final, o precipitado obtido possuía 96% de EuSO₄ (Van den Bogaert *et al.* 2015).



Tunsu e colaboradores (2016), também propuseram um método para a recuperação de Eu e Y a partir do pó fluorescente de lâmpadas. Após a lixiviação com ácido nítrico, o licor foi submetido ao processo de extração líquido-líquido, utilizando

querosene como fase extratora e Cyanex 923 como agente extratante (Eq. 3.6). Posteriormente, a fase orgânica foi submetida a uma reextração ácida (*stripping*) para a disponibilização dos ETR em solução (Eq. 3.7). O processo foi otimizado com três etapas de extração utilizando Cyanex 923 (35% m/v) em querosene, seguido de quatro etapas de *stripping*. Ao final, os autores precipitaram os metais com ácido oxálico, calcinaram e obtiveram um óxido com 99,96% de ETR (94,61% de Y, 5,09% de Eu e 0,26% dos demais ETR) (Tunsu *et al.*, 2016).

Apesar de possuírem alto potencial de reciclagem, a maioria das lâmpadas fluorescentes esgotadas acabam sendo descartadas de forma indevida ou tem seus componentes reciclados sem a recuperação de metais valiosos como os elementos terras raras. Por esse motivo, este trabalho tem como objetivo estudar um processo de recuperação de ETR provenientes de lâmpadas fluorescentes, empregando sistemas aquosos bifásicos, uma técnica que já demonstrou potencial para recuperação de mercúrio proveniente de lâmpadas fluorescentes (da Cunha *et al.*, 2016) e na recuperação de lantânio proveniente de baterias níquel metal-hidreto (de Oliveira *et al.*, 2017).

3.2. Objetivos

3.2.1. *Objetivo Geral*

Estudar o comportamento de extração de elementos terras raras provenientes de lâmpadas fluorescentes em Sistemas Aquosos Bifásicos empregando otimização multivariada.

3.2.2. *Objetivos específicos*

- Avaliar os efeitos da composição do sistema em relação ao copolímero e o eletrólito, comprimento da linha de amarração, razão entre as massas de fase, pH do meio e concentração do extratante vermelho de alizarina na extração de ítrio empregando planejamento experimental;
- Avaliar diferentes agentes de lixiviação para a disponibilização de íons ETR em solução provenientes no pó de lâmpadas fluorescentes descartadas;
- Aplicar as condições otimizadas do SAB para a recuperação de elementos terra rara em amostras reais de lixiviado de pós de lâmpadas fluorescentes descartadas.

3.3. Experimental

3.3.1. Instrumentação

Para a execução deste trabalho foi utilizado um pHmetro (Hanna, HI 221) equipado com eletrodo de vidro (Hanna, HI 1131) para medidas de pH das soluções. As soluções para a formação dos SAB foram preparados medindo as massas necessárias de FS e FI utilizando-se uma balança analítica (Shimadzu, AY 220), com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. Utilizou-se também uma centrífuga (Excelsa II, FANEN), um banho termostático (Marconi, MA184) e um agitador magnético (Velp Scientifica, ARE).

As concentrações de ítrio, lantânio, európio e térbio foram quantificadas via Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICPOES - *Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry* – Varian 725-ES). A **Tabela 3.2** apresenta os parâmetros operacionais das análises químicas via ICP-OES. Os padrões das curvas analíticas foram preparados em solução aquosa do copolímero ou do eletrólito formadores do SAB de acordo com as devidas diluições de FS e FI recolhidas.

Tabela 3.2. Parâmetros do ICP-OES para a quantificação de ETR

Parâmetros	Condições
Modo de leitura	Axial
Potência da radiofrequência	1,3 kW
Padrão Interno: Lutécio	1 mg L ⁻¹
Fluxo de nebulização	0,2 L min ⁻¹
Fluxo do plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹

3.3.2. Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho estão listados na **Tabela 3.3**, todos apresentavam grau analítico e não necessitaram de purificação adicional. Todos os experimentos foram executados utilizando água deionizada obtida pelo Ultrapore Water Simplicity UV (Millipore).

Tabela 3.3. Reagentes utilizados para a realização deste trabalho

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Copolímero L64	(EO) ₁₃ (PO) ₃₀ (EO) ₁₃ , MM = 2900 g mol ⁻¹		
Copolímero L35	(EO) ₁₁ (PO) ₁₆ (EO) ₁₁ , MM = 1900 g mol ⁻¹		
Tributil Fosfato (TBP)	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	-	Sigma-Aldrich
Sulfonato de alizarina sódica (Vermelho de Alizarina)	C ₁₄ H ₇ NaO ₇ S		
Citrato de Sódio dihidratado	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	99,0%	Vetec
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	99,0%	(Rio de
Hidróxido de Sódio	NaOH	99,0%	Janeiro, Brasil)
2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272)	C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P	-	Cytec (Nova Jersey, EUA)
Ácido Nítrico	HNO ₃	65,0%	
Ácido Clorídrico	HCl	37,0%	
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	30,0%	Merck
Bis (2-etil-hexil) fosfato (D2EHPA)	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	97,0%	(Darmstadt, Alemanha)
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,0%	

3.3.3. *Preparo e composição dos SABs*

Os SAB utilizados nos experimentos da etapa de otimização foram preparados a partir de soluções estoque de copolímero (L64 ou L35) e eletrólito (sulfato de sódio ou citrato de sódio). As soluções estoque de cada componente foram preparadas medindo-se massas específicas de cada reagente em balança analítica, nas concentrações necessárias para a formação do SAB de acordo com o CLA trabalhado. Os valores de pH necessários para cada experimento foram ajustados apenas na água utilizada para o preparo das soluções de copolímero, com o objetivo de evitar a precipitação dos metais presentes no licor em meio alcalino, em três níveis diferentes de pH (3,00; 6,00 e 9,00) utilizando H_2SO_4 ou NaOH . As soluções estoque de sal foram preparadas utilizando o licor do pó fluorescente diluído ou uma solução padrão do analito diluída como solvente.

Em geral, a preparação dos SAB foi feita misturando-se uma massa específica de solução de copolímero (L64 ou L35) com uma massa específica de solução de sal (Na_2SO_4 ou $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) nas devidas concentrações de acordo com o comprimento de linha de amarração (CLA) utilizado e a concentração global do SAB. Foram avaliados quatro SABs diferentes em relação ao comportamento de extração de ítrio: L64 + Na_2SO_4 + H_2O , L64 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + H_2O , L35 + Na_2SO_4 + H_2O e L35 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + H_2O . A composição dos sistemas estudados encontra-se na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4. Concentrações em %(m/m) de polímero (mp) e sal (ms) na fase superior (FS), fase inferior (FI) para os SAB estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados

FS		FI		CLA (%m/m)	Linha de amarração
m _p	m _s	m _p	m _s		
L64 + Na₂SO₄ + H₂O (Rodrigues <i>et al.</i> , 2009)					
41,73	2,23	0,55	9,60	41,83	2
47,49	1,76	0,47	10,46	47,82	3
49,83	1,33	0,55	11,37	50,29	4
L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (de Andrade <i>et al.</i> , 2011)					
42,99	2,84	1,37	11,72	42,56	2
51,43	2,53	0,08	15,49	52,96	4
L35 + Na₂SO₄ + H₂O (da Silva <i>et al.</i> , 2006)					
50,85	0,66	1,91	17,46	51,74	2
55,08	0,38	1,30	20,72	57,50	3
57,80	0,22	1,00	21,89	60,79	4
L35 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (Martins <i>et al.</i> , 2009)					
41,68	2,11	2,33	17,54	42,16	2
52,51	1,10	2,25	23,03	54,84	4

3.3.4. Procedimentos para extração líquido-líquido em Sistemas Aquosos Bifásicos

No preparo das soluções de sal utilizou-se uma solução de padrão de ítrio diluído ou licor de pó de lâmpadas fluorescentes como solvente. As soluções do extratante alizarina tiveram como solvente as soluções de copolímero.

O procedimento de extração consistia em misturar as soluções de copolímero e sal, em tubos de ensaio. Posteriormente, os tubos foram agitados manualmente por 3 min e centrifugados a 2500 rpm por 20 min, para acelerar o processo de separação de fases. Em seguida, foram colocados em um banho termostático a 25°C por 12h, para garantir o equilíbrio termodinâmico. Após isso, uma das fases foi recolhida e diluída para obtenção

do sinal analítico via ICPOES. Todos os ensaios foram feitos em duplicata, tendo um branco (ausência dos analitos), para cada ponto da curva de extração.

A Figura 3.3 representa, o esquema geral para recuperação de elementos terras raras presentes no licor de lixiviado de lâmpadas fluorescentes.

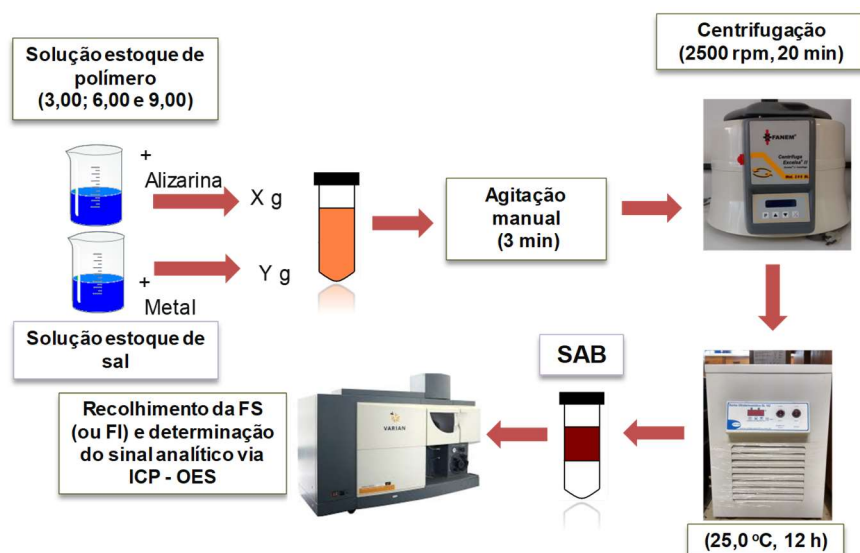


Figura 3.3. Representação esquemática do procedimento desenvolvido para os estudos de extração de Elementos Terra Rara provenientes de lâmpadas fluorescentes em sistemas aquosos bifásicos.

3.3.5. Efeito do agente extratante

Antes da otimização das variáveis do sistema empregando planejamento fatorial, quatro agentes extratantes foram avaliados com concentração igual a solubilidade máxima de cada um na solução do copolímero L64 ($D2EPHA\ 76,0\ mmol\ kg^{-1}$; $Cyanex\ 272\ 45,0\ mmol\ kg^{-1}$; $TBP\ 37,5\ mmol\ kg^{-1}$ e $Vermelho\ de\ Alizarina\ 23,0\ mmol\ kg^{-1}$). A eficiência de cada um dos extratantes foi avaliada em termos da porcentagem de extração de ítrio (%E) em SAB formado por $L64 + Na_2SO_4 + H_2O$.

3.3.6. Planejamento Experimental para extração de ítrio em Sistemas Aquosos Bifásicos

Após a avaliação do melhor extratante, foi feita uma triagem das variáveis do SAB empregando planejamento fatorial fracionário (2^{6-1}). O *software* Desing Expert 11, foi empregado para o cálculo dos efeitos e construção dos gráficos. A resposta analisada foi a porcentagem de extração de ítrio. A **Tabela 3.5** sumariza as variáveis e os níveis estudados.

Tabela 3.5. Planejamento Fracionário (2^{6-1}) para extração de ítrio em Sistemas Aquosos Bifásicos

Variável	Nível (-)	Nível (+)
Copolímero	L35	L64
Eletrólito	Sulfato de Sódio	Citrato de Sódio
Linha de Amarração (LA)	2	4
Razão de massas (FS/FI)	0,5	2,0
pH	3,00	9,00
Concentração de Vermelho de Alizarina	10% ^a	100% ^b

^a 10% = 2,3 mmol kg⁻¹; ^b 100% = 23,0 mmol kg⁻¹

Posteriormente, foi feito um planejamento fatorial 2^4 com ponto central, com três replicatas no ponto central, em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O. As variáveis e os níveis estudados encontram-se na **Tabela 3.6** e as respostas foram avaliadas em termos de porcentagem de extração de ítrio.

Tabela 3.6. Planejamento Fatorial 2^4 com ponto central para a extração de ítrio em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O.

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	3,00	6,00	9,00
Razão de massa (FS/FI)	0,50	1,25	2,00
Linha de Amarração (LA)	2	3	4
Concentração de Vermelho de alizarina	10% ^a	55% ^b	100% ^c

^a 10% = 2,30 mmol kg⁻¹; ^b 55% = 12,65 mmol kg⁻¹; ^c 100% = 23,00 mmol kg⁻¹

Na etapa de otimização, foi construído um planejamento fatorial 2^3 , com três replicatas no ponto central, os níveis estudados estão na **Tabela 3.7**. A avaliação do ajuste do modelo foi feita por meio da análise de variância (ANOVA) e das superfícies de resposta.

Tabela 3.7. Planejamento Fatorial 2^3 com ponto central para a extração de ítrio utilizando vermelho de alizarina (23,0 mmol kg⁻¹) como agente extratante em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O.

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	3,00	6,00	9,00
Razão de massa (FS/FI)	0,50	1,25	2,00
Linha de Amarração (LA)	2	3	4

Após o ajuste do modelo, foram feitos testes de extração nas condições ótimas utilizando uma solução sintética de ítrio e uma solução contendo térbio, európio, lantânio e ítrio.

3.3.7. *Lixiviação do pó fluorescente*

O pó fluorescente foi fornecido pela Recitec (Pedro Leopoldo, MG), empresa de reciclagem de mercúrio, portanto a amostra já havia passado por tratamento prévio para a remoção deste metal. A amostra foi peneirada para a remoção de pedaços de vidro e, posteriormente, moída com auxílio de grau e pistilo, para diminuir o tamanho das partículas, com o objetivo de facilitar a ação dos agentes lixiviantes.

Foram avaliadas duas metodologias de lixiviação publicadas na literatura, cujos rendimentos foram comparados com uma lixiviação utilizando água régia como agente lixiviante a 90°C, sob agitação por 2h e razão sólido/líquido igual a 33 g/L. A primeira lixiviação foi feita com ácido nítrico 0,5 mol L⁻¹ com razão sólido/líquido igual a 10g/L, a temperatura ambiente sob agitação constante por 24 h (Tunsu *et al.*, 2016). Na segunda lixiviação foi utilizado ácido sulfúrico 2 mol/L e peróxido de hidrogênio 5% m/v como agente oxidante auxiliar, a 80°C sob agitação por 2h, com razão sólido/líquido igual a 15% m/v (Innocenzi *et al.*, 2017). Todas as lixiviações foram feitas em um balão de destilação sob refluxo conforme a Figura 2.4.

3.3.8. *Teste de extração em amostras reais de lixiviado de pó fluorescente*

Após a lixiviação, o licor foi submetido a testes de precipitação para separação dos elementos terra rara dos demais constituintes do licor, os quais poderiam interferir na eficiência de extração dos analitos. Posteriormente, o precipitado foi solubilizado em uma solução ácida, a qual foi utilizada como solvente para a fase inferior do SAB otimizado na etapa de planejamento experimental. O procedimento de extração foi análogo ao descrito no item 3.3.4.

3.3.9. Estudo de extrações sucessivas

Após o teste de extração em amostras reais, o licor foi submetido ao processo de extrações sucessivas em SAB. Em um tubo de centrífuga (falcon), foram adicionadas 10 g de solução de copolímero contendo extratante e 10 g da solução de eletrólito, a qual tinha o licor como solvente. Em seguida, o tubo foi agitado por 3 minutos, centrifugado por 25 minutos a 2500 rpm e deixado em banho termostático por 12h, para garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. Posteriormente, uma massa da fase inferior do sistema foi cuidadosamente recolhida e colocada em contato com uma nova fase superior em um tubo falcon. Esse procedimento foi repetido três vezes, totalizando 5 extrações (**Figura 3.4**). Em todas as etapas, foram recolhidas alíquotas de ambas as fases para a quantificação dos analitos via ICPOES.

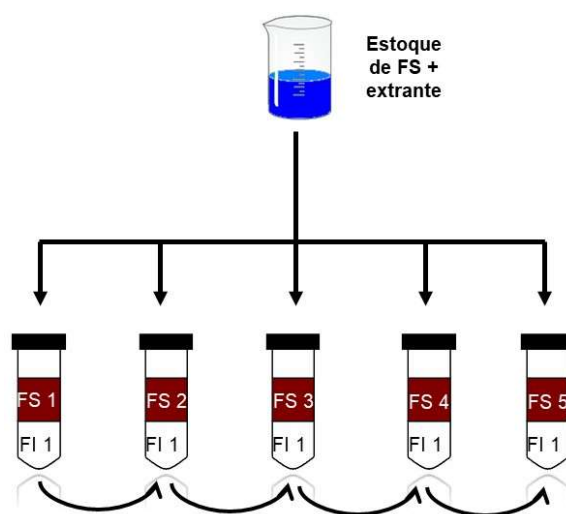


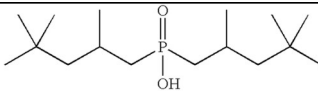
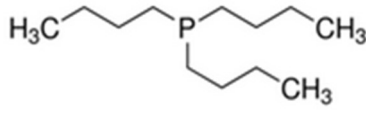
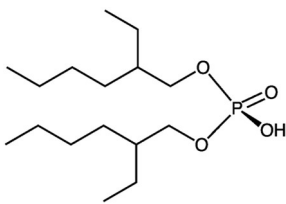
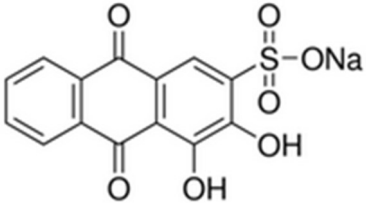
Figura 3.4. Representação esquemática do procedimento de extrações sucessivas em cinco etapas empregando sistemas aquosos bifásicos.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1. Efeito do agente extratante

Antes da otimização multivariada foram avaliados quatro agentes extratantes diferentes para a extração de ítrio em SAB, metal terra rara que está presente em maior concentração no pó fluorescente. A **Tabela 3.8** apresenta a %E de ítrio em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH = 6,00 com CLA = 41,83% m/m, na presença dos agentes extratantes D2EPHA, Cyanex 272, TBP e Vermelho de alizarina, bem como suas estruturas, todos com concentração igual a sua solubilidade máxima na solução estoque de L64 (50% m/m), em todos os estudos a concentração de ítrio na fase inferior era igual a 30 mg kg⁻¹.

Tabela 3.8. Extração de Y em presença de Cyanex 272 (45,0 mmol kg⁻¹), TBP (37,5 mmol kg⁻¹), D2EPHA (76,0 mmol kg⁻¹) e Vermelho de alizarina (23,0 mmol kg⁻¹) em SAB por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, em pH = 6,00 em CLA = 41,83% m/m.

Agente extratante	Estrutura	%E _Y
Cyanex 272		65 ± 8
TBP		5,5 ± 0,3
D2EPHA		11 ± 2
Vermelho de alizarina		94 ± 8

Na **Tabela 3.8**, é possível observar que os agentes extratantes TBP e D2EPHA não influenciaram no comportamento de extração do ítrio, o qual permaneceu concentrado na fase inferior do sistema ($\%E \geq 11\%$). No entanto, os extratantes Cyanex 272 e Vermelho de Alizarina conseguiram extrair o analito de forma quantitativa para a fase superior do sistema com valores de $\%E$ entre 65,4% e 94%. Diante disto, optou-se por utilizar o extratante vermelho de alizarina na etapa de otimização das variáveis do SAB para a extração de ítrio.

3.4.2. Escolha das variáveis do planejamento experimental

Como existem poucos trabalhos na literatura que empregam a otimização multivariada em sistemas aquosos bifásicos, a escolha das variáveis para o planejamento fracionário 2^{6-1} foi feita baseada nos estudos de extração de íons metálicos em SAB publicados na literatura (Valadares *et al.*, 2018; Leite *et al.*, 2017). As variáveis escolhidas foram: pH, concentração de vermelho de alizarina, linha de amarração, razão entre massas de fase, sal e polímero formadores do sistema.

Em relação a constituição dos SAB, foram avaliados a influência de dois copolímeros tribloco formadores do sistema, os quais podem estar presentes em grandes quantidades na fase superior. O L35 que tem massa molar igual a 1900 g mol^{-1} e 50% de óxido de etileno (EO) em sua constituição, bloco hidrofílico do polímero, enquanto o L64 tem massa molar igual a 2900 g mol^{-1} e 40% de EO. A massa molar elevada e a porção de blocos EO sugerem que o L64 é mais hidrofóbico que o L35, característica que pode interferir significativamente na partição de íons metálicos em SAB. Foram estudadas também a influência de dois sais formadores do sistema, citrato de sódio e sulfato sódio, cujos ânions podem interagir com os analitos, dificultando a partição para a fase superior.

Em vista disso, foram selecionados os seguintes SAB: L64 + Na₂SO₄ + H₂O; L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O; L35 + Na₂SO₄ + H₂O; L35 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O.

O valor do CLA, obtido pela **Equação 1.1**, é um parâmetro termodinâmico importante para o estudo de partição/extração de analitos em SAB, uma vez que mede as diferenças entre as propriedades intensivas de cada fase. Quanto maior o valor do CLA maior será a concentração de polímero na fase superior e maior a concentração de sal na fase inferior e, portanto, mais distintas serão as fases. Todos os SAB utilizados neste trabalho foram caracterizados através de diagramas de fase (Rodrigues *et al.*, 2009; de Andrade *et al.*, 2011; da Silva *et al.*, 2006; Martins *et al.*, 2009), os quais foram tabelados com cinco linhas de amarração diferentes, numeradas de 1 a 5 para a construção do planejamento fatorial. A constituição dos SAB estudados, bem como as LA avaliadas estão listadas na **Tabela 3.4**.

O efeito da razão entre as massas de fase é importante pois avalia a possibilidade de pré-concentração de analitos, bem como a diminuição do uso de reagentes o que pode diminuir os custos do processo. Por outro lado, quando a massa da fase superior é maior aumentam as possibilidades de interação das espécies com grande afinidade pela fase polimérica (maior quantidade de sítios de interação), o que pode potencializar a partição de analitos. Portanto, foram escolhidas as razões de massa (m_{FS}/m_{FI}) iguais a 0,5 e 2,0.

A faixa de pH foi escolhida de acordo com os valores de pK_a do extratante vermelho de alizarina (pK_{a1} = 4,5 e pK_{a2} = 11,0), uma vez que a forma em que o extratante se encontra (protonado ou desprotonado) pode influenciar na interação entre o agente extratante e o íon metálico. Além disso, o valor de pH também pode influenciar na distribuição de espécies do ânion formador do sal, comportamento que já foi observado em outro trabalho da literatura (Leite *et al.*, 2019) em que o pH influenciava na

distribuição de espécies do ânion sulfato em SAB. Em vista disso, optou-se por trabalhar com valores de pH entre 3,00 e 9,00.

Outro importante parâmetro para avaliar o potencial de extração é a concentração do agente extratante, isto é, se baixas quantidades do extrator são suficientes para particionar quantitativamente o analito para a fase superior do sistema, o que pode diminuir ainda mais os custos da técnica. Por isso, optou-se por trabalhar com o vermelho de alizarina nas concentrações de 2,3 mmol kg⁻¹ (10%) e 23,0 mmol kg⁻¹ (100%).

3.4.3. *Triagem de variáveis – Planejamento fracionário 2⁶⁻¹*

Após definidas as variáveis e os níveis que elas seriam avaliadas, foi elaborado um planejamento fracionário 2⁶⁻¹, com resolução VI. Foram feitos um total de 32 experimentos de forma aleatória e resposta foi obtida em termos de porcentagem de extração de ítrio em sistemas aquosos bifásicos (**Tabela 3.9**).

O efeito das variáveis na %E de ítrio é mostrada o gráfico de pareto, na **Figura 3.5**, onde é possível observar os efeitos padronizados das variáveis bem como suas interações de primeira, segunda e terceira ordens. Devido a resolução do planejamento, VI, e a hierarquia dos efeitos, nesse planejamento não há perda de informação em relação aos efeitos principais, de segunda e terceira ordem, uma vez que estes estão confundidos com efeito de interação de ordem superior, que possuem valores que não apresentam importância prática.

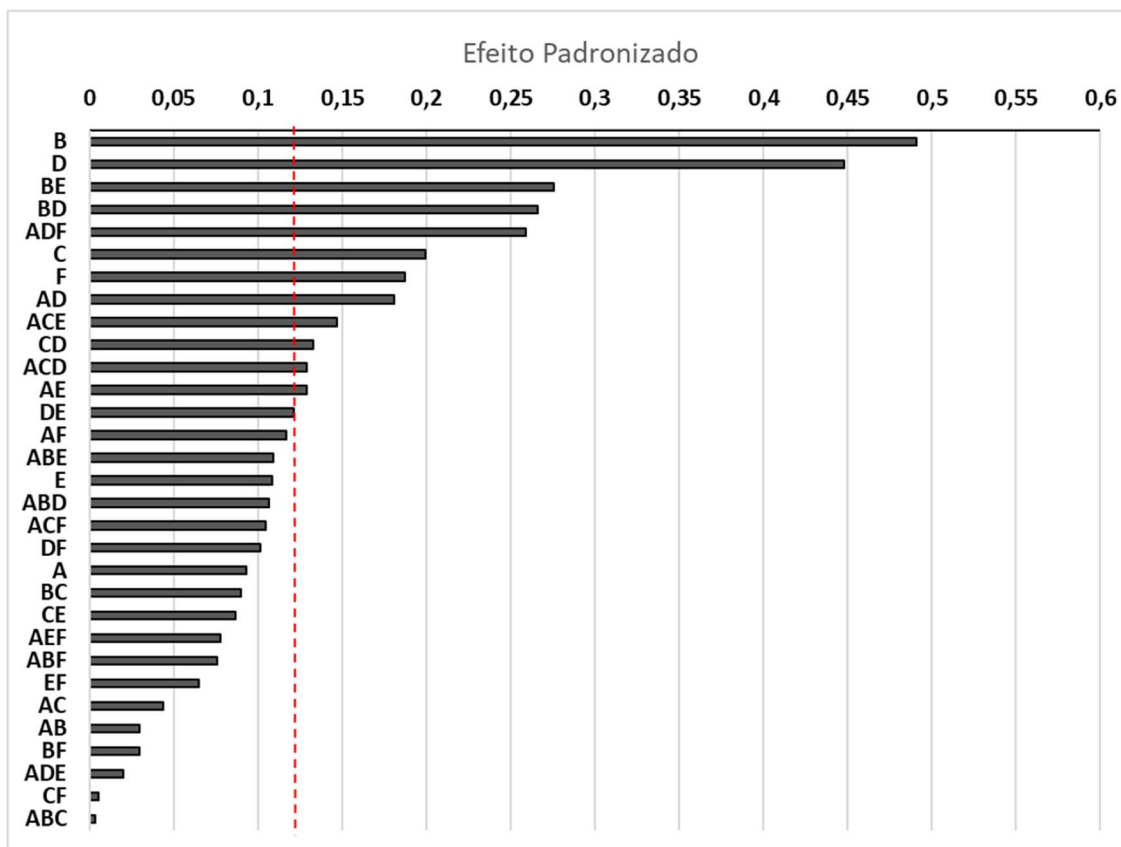


Figura 3.5. Gráfico de pareto do efeito padronizado das variáveis na porcentagem de extração de ítrio em SAB, via planejamento fatorial 2^{6-1} (A: pH; B: concentração de vermelho de alizarina; C: linha de amarração; D: razão entre massas de fase; E: sal formador; F: polímero formador).

Analisando o gráfico, observa-se que os efeitos mais significativos foram a razão entre as massas de fase (D), a concentração do agente extratante (B) e o polímero formador (F), os quais apresentaram efeitos positivos significativos na porcentagem de extração de ítrio. Portanto, altas concentrações de vermelho de alizarina, maiores valores de razão entre as massas de fase e o copolímero L64 proporcionaram melhores respostas na porcentagem de extração de ítrio.

Além disso, as interações de segunda ordem AE (pH – sal), AD (pH – razão entre massas de fase), BE (concentração do agente extratante - eletrólito formador) apresentaram influência na %E de ítrio.

A **Tabela de contraste 3.9** sumariza as respostas obtidas em cada experimento do planejamento fracionário 2^{6-1} para porcentagem de ítrio em sistemas aquosos bifásicos. Nota-se que na maioria dos sistemas que possuíam o citrato de sódio como eletrólito formador, apresentaram porcentagem de extração de ítrio menores que 50%. Já em sistemas formados por sulfato de sódio, foi possível obter respostas próximas a 100%. O eletrólito formador do sistema tem grande influência no comportamento de extração de íons metálicos em SAB (Leite *et al*, 2019), uma vez que os ânions formadores do sal podem interagir com o íon metálico via complexação ou interação eletrostática, dificultando a partição do analito para a fase superior do sistema. Portanto, a menor eficiência de extração do ítrio em sistemas que tinham o citrato de sódio como eletrólito formador, pode estar associada a forte interação entre o íon citrato $C_6H_5O_7^{3-}$ e o íon Y^{3+} .

Após a análise dos resultados obtidos na triagem de variáveis, optou-se por trabalhar em SAB composto por $L64 + Na_2SO_4 + H_2O$ no planejamento fatorial completo 2^4 . Além disso, esse sistema apresentou bons resultados na partição de íons metálicos provenientes de lixo eletrônico em trabalhos anteriores publicados na literatura (Leite, *et al.*, 2019; Valadares, *et al.*, 2018).

Tabela 3.9. Tabela de contraste obtida pelo Planejamento Fracionário 2^{6-1} para extração de ítrio em sistemas aquosos bifásicos.

Polímero	Sal	LA	Razão de massas de fase	pH	Concentração de extratante	Resposta (%E _Y)
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	2,0	9,00	10%	40,79
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	0,5	9,00	100%	23,99
L35	NaSO ₄	4	2,0	9,00	100%	109,75
L64	NaSO ₄	4	0,5	9,00	100%	34,76
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	2,0	9,00	100%	128,66
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	2,0	9,00	10%	16,27
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	2,0	3,00	10%	8,64
L35	NaSO ₄	2	0,5	3,00	10%	6,34
L64	NaSO ₄	2	2,0	3,00	10%	26,37
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	0,5	9,00	10%	8,52
L64	NaSO ₄	2	2,0	9,00	100%	117,14
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	2,0	3,00	100%	7,80
L35	NaSO ₄	4	0,5	3,00	100%	31,84
L35	NaSO ₄	4	2,0	3,00	10%	64,00
L35	NaSO ₄	4	0,5	9,00	10%	1,78
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	2,0	3,00	100%	42,09
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	2,0	3,00	10%	20,39
L64	NaSO ₄	4	0,5	3,00	10%	3,90
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	0,5	9,00	10%	8,29
L35	NaSO ₄	2	0,5	9,00	100%	6,01
L35	NaSO ₄	2	2,0	3,00	100%	104,53
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	0,5	9,00	100%	7,24
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	2,0	9,00	100%	23,23
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	0,5	3,00	10%	5,77
L64	NaSO ₄	2	0,5	9,00	10%	7,44
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	4	0,5	3,00	100%	11,55
L64	NaSO ₄	4	2,0	9,00	10%	14,52
L35	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	0,5	3,00	100%	10,23
L64	NaSO ₄	2	0,5	3,00	100%	67,20
L35	NaSO ₄	2	2,0	9,00	10%	32,38
L64	NaSO ₄	4	2,0	3,00	100%	98,01
L64	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2	0,5	3,00	10%	13,97

3.4.4. Planejamento fatorial 2^4 com ponto central

Foi realizado um planejamento fatorial 2^4 com ponto central (19 experimentos), com a finalidade otimizar as variáveis selecionadas na triagem. Foram estudados os efeitos e as interações da razão entre as massas de fase, linha de amarração, pH e concentração de vermelho de alizarina em SAB formado por $L64 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$. O gráfico de pareto da **Figura 3.6**, explicita efeito padronizado das variáveis bem como suas interações de primeira, segunda e terceira ordens.

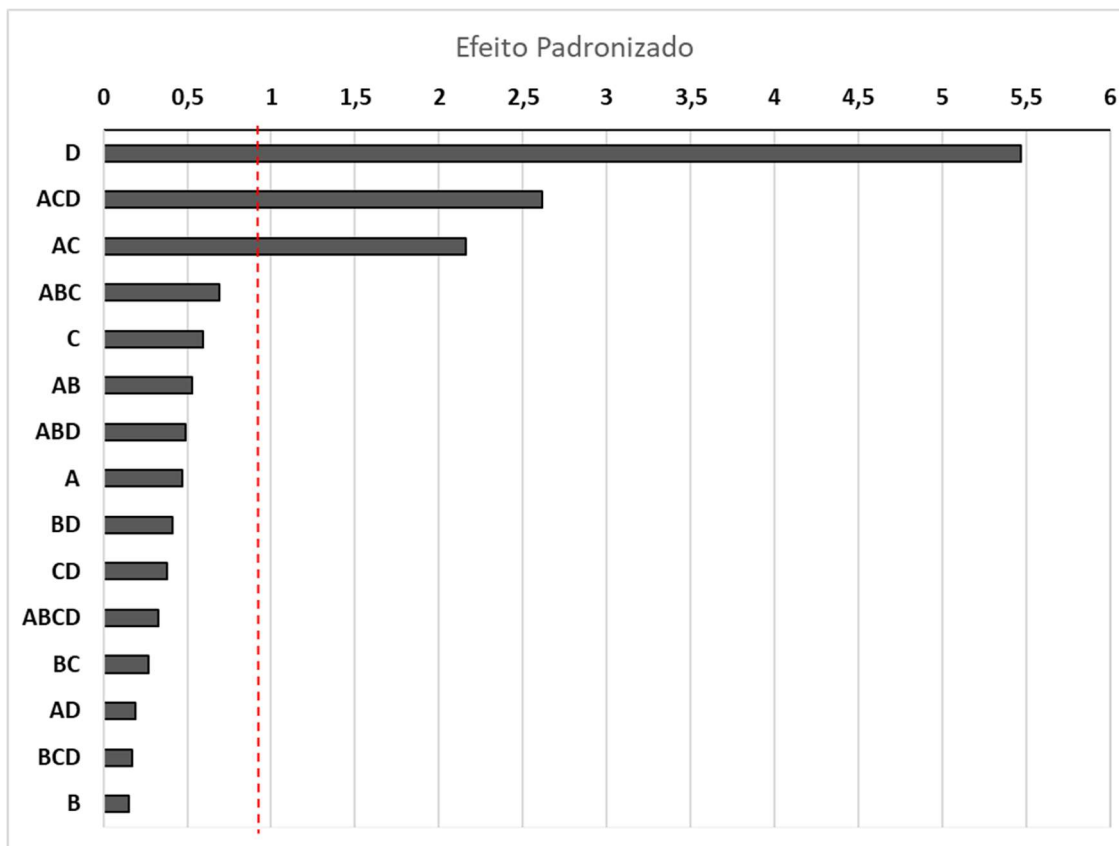


Figura 3.6. Gráfico de pareto para o efeito padronizado das variáveis na porcentagem de extração de ítrio em SAB, via planejamento fatorial 2^4 com ponto central (A: pH; B: razão entre as massas de fase; C: linha de amarração; D: concentração de agente extratante).

Analisando o gráfico de distribuição, é possível observar um efeito positivo significativo da concentração de agente extratante, além disso observamos também efeitos negativos significativos de segunda ordem entre pH e linha de amarração (AC) e terceira ordem entre pH, linha de amarração concentração de agente extratante (ACD), interações importantes que não seriam consideradas em uma otimização univariada para a extração de íons metálicos em SAB.

A **Figura 3.7** mostra duas superfícies de resposta para a porcentagem de extração de ítrio em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em função do pH e da razão entre as massas de fase. Na **Figura 3.7 (A)** fixou-se a linha de amarração no nível 4 (CLA = 50,29% m/m) e a concentração de agente extratante em 100% (23,0 mmol kg⁻¹). Na **Figura 3.7(B)**, a linha de amarração foi fixada no nível 2 (CLA = 41,83% m/m) e a concentração de agente extratante em 100%.

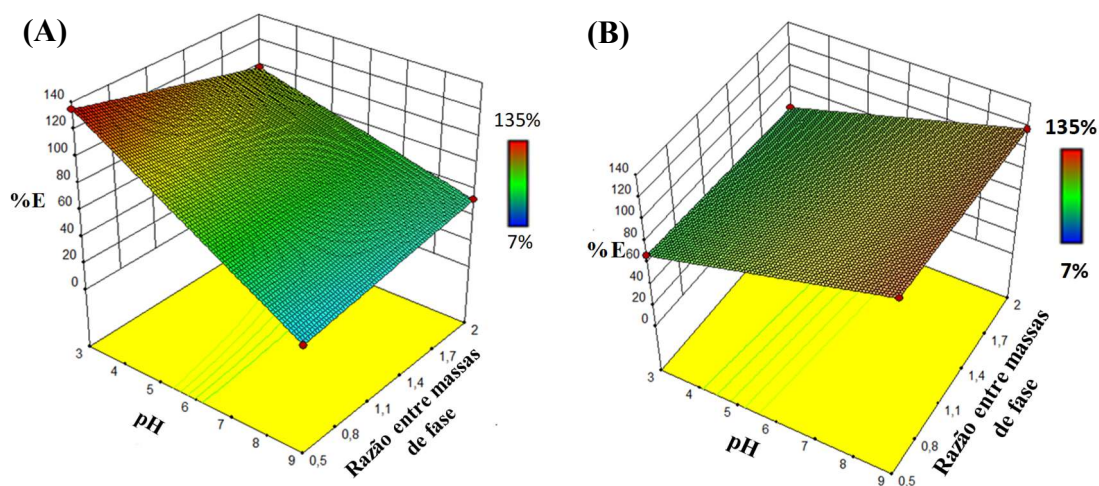


Figura 3.7. Superfícies de resposta do planejamento 2⁴ com ponto central para a extração de ítrio em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em função do pH e razão entre as massas de fase fixando-se (A) CLA = 50,29% m/m (nível 4) e concentração de

extratante = 23,0 mmol kg⁻¹ e (B) CLA = 41,83% m/m (nível 2) e concentração de extratante = 23,0 mmol kg⁻¹.

Analisando a superfície de resposta da **Figura 3.7 (A)**, nota-se que em pH = 3,00 foram obtidos resultados de porcentagem de extração próximos a 100% para todas as razões entre as massas de fase, resultado que foi potencializado com $m_{FS}/m_{FI} = 0,5$ (%E ~ 120). Por outro lado, observando a **Figura 3.7 (B)**, em que CLA = 41,83% m/m (nível 2), foram obtidos resultados de extração próximos a 100%, para todos valores entre as massas de fase avaliados, em pH = 9,00. No entanto, em pH = 3,00 a porcentagem de extração manteve-se próxima de 60%. Estes resultados, evidenciam a interação de terceira ordem entre pH, linha de amarração e concentração de extratante.

As respostas de %E mostradas na superfície da Figura 3.7(A), podem estar associados a distribuição de espécies do íon sulfato (SO_4^{2-}) em função do pH ($pK_a^{SO_4^{2-}} = 2$) (Skoog *et al.*, 2006). Na quarta linha de amarração (CLA = 50,29% m/m) a fase inferior apresenta concentração de sulfato de sódio igual a 11,37% em massa. Portanto em pH = 3,00, há uma quantidade considerável da espécie bissulfato (HSO_4^{2-}) no meio, a qual interage de forma menos efetiva com o íon Y^{3+} que a espécie SO_4^{2-} , considerando apenas as interações eletrostáticas, o que pode facilitar a partição do analito para a fase superior do sistema. Além disso, os melhores resultados de extração foram obtidos quando a razão entre as massas de fase é igual a meio, sugerindo uma possibilidade de pré-concentração do analito. Resultado que também pode estar relacionado a grande concentração do ânion bissulfato no meio.

Ainda analisando a Figura 3.7 (A), em pH = 9,00, condição em que o íon sulfato está desprotonado, a porcentagem de extração do ítrio manteve-se próxima de 10%, para todas as razões entre as massas de fase, e o analito ficou concentrado na fase inferior do

sistema. Portanto, quando a concentração de bissulfato é elevada, a interação entre o analito e o agente extratante é favorecida, proporcionando maiores valores de %E. Por outro lado, quando a concentração de sulfato no meio aumenta, o analito permanece concentrado na fase inferior do sistema. Estes resultados sugerem que em maiores CLA, a partição de Y^{3+} será dependente da distribuição das espécies do íon sulfato em função do pH e, não apenas, da presença do agente extratante na fase superior do sistema.

Quando trabalhamos na segunda linha de amarração (CLA = 41,83% m/m) (**Figura 3.7 B**), a concentração de sulfato de sódio na fase inferior é igual a 9,60% em massa. Em pH = 9,00, condição em que a espécie SO_4^{2-} predomina no meio, obteve-se %E de ítrio maiores que 100%. Enquanto em pH = 3,00, a porcentagem de extração manteve-se próxima a 60%. O vermelho de alizarina está desprotonado pH = 9,00 ($pK_{a1} = 4,5$), condição que aumentar a força da interação entre o agente extratante e o analito. Por outro lado, em pH = 3,00, quando o extratante está protonado, a eficiência de extração do analito foi menor (~60%). Estes resultados sugerem que em menores CLA, a partição do analito será dependente da distribuição das espécies do agente extratante em função do pH.

Os efeitos do pH, do agente extratante e do CLA sempre são considerados nos estudos de partição de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos. No entanto, pela primeira vez foi possível observar o efeito da interação de terceira ordem significativo entre essas três variáveis na extração de analitos metálicos, fenômeno que não seria considerado em uma otimização univariada, evidenciando a importância do planejamento experimental nos estudos de extração de íons metálicos em SABs.

3.4.5. Otimização das variáveis

A otimização das variáveis significativas foi feita em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O com concentração de vermelho de alizarina igual a 23,0 mmol kg⁻¹. Um planejamento fatorial 2³ com ponto central foi realizado, para a influência do pH, linha de amarração e razão entre as massas de fase. Um modelo linear foi proposto e a qualidade do ajuste foi feita por análise de variância (ANOVA). A **Tabela 3.10** sumariza a significância da regressão, os resíduos, a falta de ajuste e o erro puro. A análise estatística feita pelo Teste de Fischer (teste-F) a 95% de confiança mostrou que a regressão foi significativa e o não apresentou falta de ajuste.

Tabela 3.10. ANOVA do modelo ajustado para a porcentagem de extração de ítrio em sistemas aquosos bifásicos no planejamento fatorial 2³.

Parâmetro	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F Calculado	F Tabelado
Regressão	6662,09	4	1665,52	97,37	4,53
Resíduo	102,63	6	17,10		
Falta de Ajuste	70,00	4	17,50	1,07	19,25
Erro Puro	32,63	2	16,32		

Após o ajuste do modelo, a equação matemática obtida (Eq. 3.6) foi empregada para estimar os valores de %E de ítrio, dentro do domínio experimental, para os diferentes valores de pH (x_1), linha de amarração (x_2) e razão entre as massas de fase (x_3). Analisando a equação, observamos que a razão entre as massas de fase tem um efeito positivo na resposta, enquanto a linha de amarração tem um efeito negativo. Além disso, observa-se que o pH não foi significativo na resposta de %E, apenas os efeitos de segunda ordem (pH - razão de massas) e de terceira ordem (pH - razão de massas - linha de amarração) são significativos.

$$\begin{aligned} \%E = & 65,70093 - (8,05457 * x_2) + (34,84237 * x_3) \\ & - (0,87575 * x_1 * x_3) + (0,37886 * x_2 * x_1 * x_3) \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Além disso, em todos os valores de pH, observou-se que quando a razão entre as massas de fase foi igual a 2, maiores valores de porcentagem de extração foram obtidos, conforme sugerido pela equação do modelo. Ao final da otimização, além da equação que descreve o modelo, foi possível observar que as interações de segunda e terceira ordem foram significativas na resposta, as quais não seriam observadas em um estudo univariado.

3.4.6. *Teste de extração de ETR nas condições otimizadas*

Após obtida a equação que descreve o modelo, foi feito um estudo com a finalidade de avaliar o comportamento de extração de ítrio no sistema otimizado, bem como a partição de outros elementos terra rara que poderiam estar presentes no licor de lixiviado do pó fosfórico. Para isso, utilizou-se a equação fornecida pelo modelo para simular o valor de porcentagem de extração de ítrio em SAB. O gráfico da **Figura 3.8** contém os resultados de porcentagem de extração de Európio, Térbio, Lantânio e Ítrio em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, com razão de massas de fase igual a dois e CLA = 41,83% m/m, na presença de vermelho de alizarina 23,0 mmol kg⁻¹ em pH = 9,00.

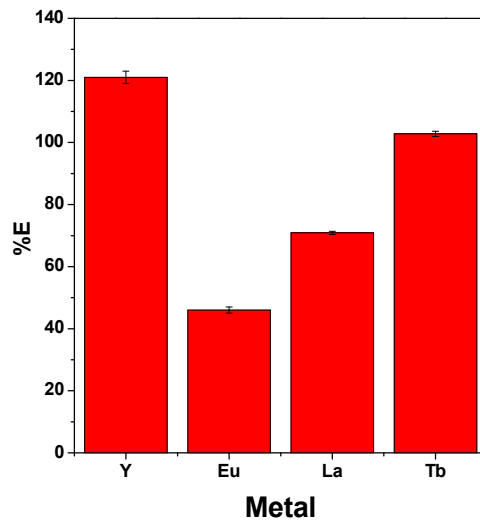


Figura 3.8. Extração de Y, Eu, La e Tb (30 ppm cada) em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O com $m_{FS}/m_{FI} = 2$ e CLA = 41,83%, na presença de vermelho de alizarina 23,0 mmol kg⁻¹ em pH = 9,00.

O resultado obtido para a extração do ítrio (%E ~ 120%) foi muito próximo do valor previsto pela equação do modelo (%E ~ 117%), comprovando que o ajuste do modelo foi bem sucedido e eficiente na estimativa do comportamento de extração de ETR em SAB. Além disso, pode-se perceber que Tb e La apresentaram valores de extração bastante significativos (%E > 70%), apenas o Eu ficou concentrado na fase inferior do sistema (%E ~ 45%), resultado que pode ser melhorado com sucessivas etapas de extração, comprovando que o sistema otimizado também é eficiente para a recuperação desses metais. Portanto, o sistema otimizado apresentou-se eficiente tanto para a extração de ítrio quanto para outros elementos terras raras.

3.4.7. *Teste de concomitantes*

O licor de lixiviado do pó fosfórico pode apresentar altos teores de alumínio (Tunsu *et al*, 20141), o qual pode ser um interferente na etapa de extração líquido-líquido,

uma vez que reage com vermelho de alizarina (Vogel, 1981). Em vista disso, foi feito um teste de extração, nas condições otimizadas do sistema, utilizando um licor sintético contendo Tb, Eu, La, Y e Al na mesma concentração (30 ppm), o qual foi utilizado como solvente da solução de sal que compunha o sistema. Este estudo tinha como finalidade prever o comportamento de extração dos ETR e do alumínio como concomitantes em SAB. A **Tabela 3.11** sumariza o resultado de %E de metais nas condições otimizadas do SAB na presença de vermelho de alizarina como agente extratante.

Tabela 3.11. Porcentagem de extração de ETR e Al em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O com $m_{FS}/m_{FI} = 2$ e CLA = 41,83%, na presença de vermelho de alizarina 23,0 mmol kg⁻¹ em pH = 9,00.

Metal	%E
Eu	21 ± 1
Y	15,4 ± 0,8
La	10 ± 1
Tb	14,1 ± 0,5
Al	13,3 ± 0,5

Analisando os resultados, observa-se que a eficiência de extração dos ETR diminui quando todos estão presentes na mesma solução de trabalho. No entanto, como todos os metais foram extraídos, pode-se prever que houve uma saturação dos sítios de interação entre os metais e o agente extratante, presente na fase superior do sistema. Contudo, este resultado pode ser melhorado com etapas sucessivas de extração. Além disso, observou-se que o alumínio pode agir como interferente na extração de ETR em SAB, sugerindo que o licor deve passar por um pré-tratamento para a remoção deste metal.

3.4.8. Lixiviação ácida do pó fluorescente

Após alguns pré-tratamentos mecânicos, como peneiramento e moagem, o pó fluorescente foi submetido a três processos de lixiviação ácida (equações 3.1 a 3.3). Primeiramente, o material foi lixiviado com água régia e o licor obtido foi utilizado como referência para avaliar a eficiência de outras lixiviações. Posteriormente, foram feitos dois estudos de lixiviação, seguindo duas metodologias já publicadas na literatura, uma delas utilizando HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como agente lixiviante (Tunsu *et al.*, 2016) e a outra utilizando H_2SO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ como agente lixiviante e H_2O_2 5% m/v como auxiliar (Innocenzi *et al.*, 2017), conforme descrito no item 3.3.7. A **Tabela 3.12** sumariza o teor em massa dos ETR no pó fluorescente, disponibilizados em solução aquosa após a lixiviação.

Tabela 3.12. Porcentagem em massa (% m/m) de ETR no pó fluorescente de lâmpadas após lixiviação ácida.

Lixiviação	Y	Eu	Tb	La
Água Régia	$2,18 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,06$	$0,0557 \pm 0,0004$	-
HNO_3	$0,125 \pm 0,004$	$0,0123 \pm 0,0004$	$0,0011 \pm 0,0004$	-
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	$2,1 \pm 0,2$	$0,1313 \pm 0,0009$	$0,0078 \pm 0,0003$	-

Tendo como base a lixiviação com água régia, observa-se que o pó fluorescente contém cerca de 2% em massa de ítrio e teores muito baixos dos demais ETR, principalmente lantânio, o qual não foi detectado. A lixiviação que utilizou $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, apresentou teor de ítrio e európio muito próximos ao licor de referência, comprovando a eficiência da lixiviação. Por outro lado, o ácido nítrico apresentou uma eficiência de lixiviação muito baixa. Em vista disso, optou-se por trabalhar com o licor de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ nos estudos subsequentes de extração de ETR em sistemas aquosos bifásicos.

3.4.9. Precipitação de ETR com ácido oxálico

Após a lixiviação com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, foi obtido um licor ácido (pH \sim 2,00) que continha altos teores de ítrio e európio. No entanto, o pó fosfórico pode conter grandes quantidades de metais como Ca, Ba e Al, os quais podem agir como interferentes no processo de extração de ETR em SAB (Tunsu *et al.*, 2016). A **Tabela 3.13** sumariza os teores (mg L^{-1}) de ETR, Ca, Al e Ba no licor de lixiviado do pó fluorescente.

Tabela 3.13. Teores de ETR, Al, Ba e Ca no licor de lixiviado do pó fluorescente

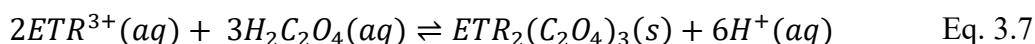
Metal	Teor (mg L^{-1})
Ca	607 ± 24
Ba	-
Al	138 ± 2
Y	456 ± 3
Eu	$28,8 \pm 0,2$

Observa-se que não foi detectada presença de bário no licor, o qual pode ter precipitado como BaSO_4 ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$) durante a lixiviação com ácido sulfúrico. No entanto, cálcio e alumínio estavam presentes em grandes quantidades, explicitando a necessidade de pré-tratamento do licor para a remoção destes metais.

Primeiramente, foi feito um estudo de precipitação para a remoção dos interferentes na forma de hidróxidos. No entanto, com o aumento do pH, os ETR também foram removidos da solução. Em vista disso, utilizou-se ácido oxálico para retirar os analitos da solução na forma de oxalatos, conforme previsto na literatura (Tunsu *et al.*, 2016).

Na precipitação, foram adicionados 10,0 mL de solução saturada de ácido oxálico ($1,3 \text{ mol L}^{-1}$) à 100,0 mL do licor do pó fluorescente (Eq. 3.7). Posteriormente, a solução foi centrifugada, o sobrenadante foi recolhido, o precipitado foi lavado com água

deionizada e seco em estufa. Ao final, obteve-se um sólido branco que foi dissolvido em 100,0 mL de solução ácida, já que o íon H^+ em excesso desloca o equilíbrio de solubilidade no sentido de solubilizar os oxalatos de elementos terra rara.



A **Tabela 3.14** sumariza os teores de ETR, Al e Ca na solução ácida, a qual o precipitado foi solubilizado. Observa-se que foi possível precipitar grande parte do ítrio que estava presente no licor de lixiviado do pó fluorescente (~ 83%), no entanto, a concentração de európio diminuiu cerca de 50% no processo de precipitação. Além disso, uma pequena parte do cálcio também precipitou com a adição de oxalato (~ 3,5 %), mas a concentração foi muito pequena quando comparada ao teor de ítrio em solução e a presença de alumínio não foi detectada, sugerindo que o metal permaneceu concentrado no sobrenadante.

Ao final, esta solução foi usada como solvente para a solução de sal do sistema, no estudo de extração de ETR proveniente de amostra real de lâmpadas fluorescentes em SAB nas condições otimizadas.

Tabela 3.14. Teores de ETR, Al e Ca na solução do precipitado solubilizado

Metal	Teor (mg L⁻¹)
Y	381 ± 3
Eu	14,1 ± 0,9
Ca	21 ± 3
Al	-

3.4.10. Testes de extração e extrações sucessivas com amostra real

A solução de ETR obtida após o processo de lixiviação do pó fluorescente, foi diluída dez vezes e utilizada como solvente da fase inferior para a extração de ítrio em

SAB. A **Figura 3.9** contém o gráfico de porcentagem de extração de ítrio em cinco etapas consecutivas de extração em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, com CLA = 41,83% m/me m_{FS}/m_{FI} = 1, na presença de vermelho de alizarina 23,0 mmol kg⁻¹ em pH = 3,00.

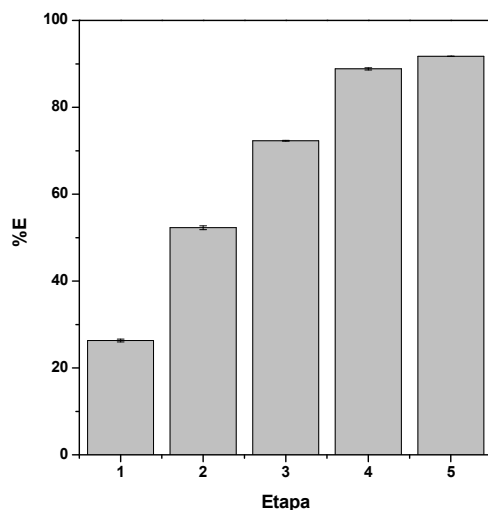


Figura 3.9. Porcentagem de extração de ítrio em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, com CLA = 41,83% m/me m_{FS}/m_{FI} = 1, na presença de vermelho de alizarina 23,0 mmol kg⁻¹ em pH = 3,00, após cinco etapas consecutivas de extração.

Analisando o gráfico, observa-se que em apenas uma etapa de extração, obteve-se %E = 25%, sugerindo que o analito permaneceu concentrado na fase inferior do sistema. No entanto, após cinco etapas sucessivas de extração, o ítrio foi particionado quantitativamente para a fase superior e foi obtida uma porcentagem de extração igual a 90%. Como a solução de ETR tinha fator diluição igual a 10, a concentração de európio diminuiu muito (~ 1,5 ppm) e os valores de extração não foram significativos para este analito. Portanto, pode-se inferir que a metodologia empregada foi seletiva para a recuperação de ítrio provenientes de lâmpadas fluorescentes após cinco etapas de sucessivas de extração.

3.5. *Conclusão*

Foi desenvolvido um estudo de extração de elementos terras raras provenientes de lâmpadas fluorescentes, empregando sistemas aquosos bifásicos. A otimização das condições do sistema foi realizada por planejamento fatorial. O modelo linear não apresentou falta de ajuste e a equação fornecida foi capaz de prever a resposta de extração de ítrio com exatidão próxima de 96%. Além disso, em virtude da otimização multivariada, foi possível observar pela primeira vez, interações entre variáveis como pH, linha de amarração e agente extratante. Pela primeira vez, foi observado que, em maiores CLA a partição do íon metálico é dependente da distribuição das espécies do ânion formador do sal em função do pH. Por outro lado, em menores CLA a partição do analito será dependente da distribuição de espécies do agente extratante. Estas relações, nos permitiu entender melhor os processos que governam o comportamento de extração de íons metálicos em SAB.

Finalmente, as condições ótimas de extração do ítrio em SAB foram aplicadas em amostras reais de lixiviado de pó fluorescente. Ao final de cinco etapas de extrações, foi possível recuperar 90% de ítrio de forma seletiva. Por conseguinte, pode se concluir que os sistemas aquosos bifásicos demonstraram mais uma vez como uma técnica de extração líquido-líquido bem-sucedida para a recuperação de íons metálicos provenientes de fontes secundárias, como as lâmpadas fluorescentes.

3.6. Referências

- Alonso, E., Sherman A. M., Wallington, T. J., Everson, M. P., Field, F. R., Roth, R. e Kirchain, R. E. 2012. Correction to Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies. *Environmental Science & Technology* 46 (8), 4684-4684.
- Apliquim Brasil Recicle. <<http://www.apliquimbrasilrecicle.com.br>> Acesso em: Maio/2019.
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y.X., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51, 1-22.
- da Cunha, R.C., Patricio, P.R., Rodriguez Vargas, S.J., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2016. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. *Journal of Hazardous Materials* 304, 417-424.
- de Andrade, V.M., Rodrigues, G.D., Maduro de Carvalho, R.M., Mendes da Silva, L.H., Hespanhol da Silva, M.C., 2011. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 plus organic salt plus water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal* 171(1), 9-15.
- De Michelis, I., Ferella, F., Varelli, E.F., Veglio, F., 2011. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. *Waste Management* 31(12), 2559-2568.
- de Oliveira, W. C. M., Rodrigues, G. D., Mageste, A. B., and de Lemos, L. R., 2017. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems. *Chemical Engineering Journal*, 322, 346-352.

- Dutta, T., Kim, K.H., Uchimiya, M., Kwon, E.E., Jeon, B.H., Deep, A., Yun, S.T., 2016. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research* 150, 182-190.
- Hespanhol da Silva, M.d.C., Mendes da Silva, L.H., Amim Junior, J., Guimaraes, R.O., Martins, J.P., 2006a. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51(6), 2260-2264.
- Hu, A.H., Kuo, C.H., Huang, L.H., Su, C.C., 2017. Carbon footprint assessment of recycling technologies for rare earth elements: A case study of recycling yttrium and europium from phosphor. *Waste Management* 60, 765-774.
- Innocenzi, V., De Michelis, I., Ferella, F., Veglio, F., 2013. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps' fluorescent powders: experimental results and economic simulation. *Waste Management* 33(11), 2390-2396.
- Innocenzi, V., De Michelis, I., Ferella, F., Veglio, F., 2017. Leaching of yttrium from cathode ray tube fluorescent powder: Kinetic study and empirical models. *International Journal of Mineral Processing* 168, 76-86.
- Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J.R., Yoo, K., Lee, J.Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 165, 2-26.
- Leite, D. S., Carvalho, P. L. G., de Lemos, L. R., Mageste, A. B., and Rodrigues, G. D., 2019. Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system. *Separation and Purification Technology*, 210, 327-334.
- Leite, D.S., Carvalho, P.L.G., Lemos, L.R., Mageste, A.B., Rodrigues, G.D., 2019. Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems. *Hydrometallurgy* 169, 245-252.

- Rabah, M.A., 2008a. Recyclables recovery of europium. and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. *Waste Management* 28(2), 318-325.
- Rodrigues, G.D., da Silva, M.C.H., da Silva, L.H.M., Teixeira, L.S., de Andrade, V.M., 2009b. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15)K.
- Rodrigues, G.D., Hespanhol da Silva, M.d.C., Mendes da Silva, L.H., Teixeira, L.d.S., de Andrade, V.M., 2009a. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly (ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15)K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54(6), 1894-1898.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 2006. *Fundamentos de Química Analítica*, 8^a Edição ed. Thomson Learning Ltda.
- Tunsu, C., Ekberg, C., Retegan, T., 2014. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy* 144, 91-98.
- Tunsu, C., Petranikova, M., Ekberg, C., Retegan, T., 2016. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions. *Separation and Purification Technology* 161, 172-186.
- Valadares, A., Valadares, C.F., de Lemos, L.R., Mageste, A.B., Rodrigues, G.D., 2018. Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using aqueous two-phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy* 181, 180-188.

- Van den Bogaert, B., Havaux, D., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2015. Photochemical recycling of europium from Eu/Y mixtures in red lamp phosphor waste streams. *Green Chemistry* 17(4), 2180-2187.
- Vogel, A.I., 1981. *Química Analítica Qualitativa*, 5ª Edição, Ed. Mestre Jou.
- Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., Goto, M., 2013. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials* 254, 79-88.

Capítulo 4 - Considerações finais

Ao final deste trabalho foram desenvolvidas duas metodologias para recuperação de metais estratégicos provenientes de fontes secundárias para a recuperação de metais a partir de duas fontes secundárias, baterias alcalinas e lâmpadas fluorescentes. No primeiro trabalho, foi possível recuperar zinco e manganês, de forma seletiva $S_{Zn/Mn} = 1,2 \times 10^6$ em apenas uma etapa de extração. No segundo trabalho, foi possível recuperar seletivamente cerca de 96% de ítrio, após cinco etapas de extrações sucessivas.

A utilização de planejamento experimental para a recuperação de elementos terra rara, nos permitiu observar interações importantes entre as variáveis, nos ajudando a entender melhor os fatores que governam a partição de íon metálicos em SAB. Em ambas as metodologias a utilização de ácidos diluídos no processo de lixiviação foi bem sucedida, o que torna o processo de recuperação de metais ainda mais sustentável.

Apesar dos bons resultados obtidos, ainda são necessários estudos de escalonamento para avaliar a viabilidade econômica do processo, a geração e tratamento de resíduos, bem como a reutilização de reagentes, como polímero e agentes extratantes.