

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Alberto Valadares Neto

**SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS, CONVENCIONAIS E À BASE
DE GLICEROL, APLICADOS A MATRIZES DE INTERESSE
AMBIENTAL E ECONÔMICO**

Belo Horizonte
2019

UFMG / ICE_x / DQ. 1.332
T. 607

Alberto Valadares Neto

**SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS, CONVENCIONAIS E À BASE
DE GLICEROL, APLICADOS A MATRIZES DE INTERESSE
AMBIENTAL E ECONÔMICO**

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

Belo Horizonte
2019

Ficha Catalográfica

V135 Valadares Neto, Alberto.
2019 Sistemas aquosos bifásicos, convencionais e à base
T de glicerol, aplicados a matrizes de interesse
ambiental e econômico [manuscrito] /Alberto Valadares
Neto. 2019.
[xii], 99 f.: il.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Extração(Química) -
Teses 3. Cobalto - Teses 4. Níquel - Teses I.
Rodrigues, Guilherme Dias - Orientador II. Título.

CDU 043

Elaborada pela Biblioteca do Departamento de Química - UFMG

"Sistemas Aquosos Bifásicos, Convencionais e à Base de Glicerol, Aplicados a Matrizes de Interesse Ambiental e Econômico"

Alberto Valadares Neto

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



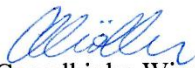
Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG



Prof. Rafael Arromba de Sousa
UFJF



Prof. Tonimar Domiciano Arrighi Senra
IFMG



Profa. Cláudia Carvalhinho Windmöller
UFMG



Profa. Leticia Malta Costa
UFMG

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus, o autor e mantenedor da vida. É por permissão e graça dele, que eu pude acordar todos os dias e me esmerar durante esses anos, até a conclusão desse trabalho. Obrigado meu Senhor!!

A Thays, por ser minha maior incentivadora, apoiadora, por estar ao meu lado todos os dias e pela paciência nos momentos mais conturbados. Obrigado meu amor!

Aos meus pais Alberto e Maria de Lourdes e irmãos Rita de Cássia e Acácio pelo apoio e incentivo incondicionais mesmo estando à distância.

A Romilda, Davidson, Thalita, Charlyson e Thamyris por terem me recebido de braços abertos e com muito carinho em sua família.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Dias Rodrigues, por todos os ensinamentos, pela orientação sempre presente, pelo incentivo à perseverança e por transmitir confiança nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do Lasav, Gabriella, Daniela, Pablo, Roberta, Betânia, Letieri, Junielly, Clara, João Pedro, Fabiano e Alisson pelo companheirismo e apoio. Aos demais colegas do DQ Júlia, Susana, Rosi Leandro, Mariana, Karen e Lucas, vocês são parte dessa história.

Ao Mateus por ter ajudado na síntese do polímero a base de glicerina. A Prof. Dra Aparecida Barbosa Mageste e a Jussara Alves Penido, por todo o trabalho com o diagrama de fases do polímero.

Aos diretores e colegas de trabalho do IFMG campus São João Evangelista, por terem me concedido afastamento para concluir esse trabalho, e em especial à Prof. Dra Fernanda do Nascimento Costa, pelo grande apoio que me deu.

As agências de fomento CNPQ, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*... nos gloriamos nas próprias tribulações,
sabendo que a tribulação produz perseverança;
e a perseverança, experiência;
e a experiência esperança*

Bíblia Sagrada

RESUMO

Nas principais rotas metalúrgicas utilizadas na recuperação de metais a partir de lixo eletrônico, notam-se muitos problemas de contaminação ambiental, em algumas etapas destes processos. Uma dessas etapas é a extração líquido-líquido tradicional por solvente (SX), a qual utiliza substâncias tóxicas, voláteis e inflamáveis. Por esta razão, o desenvolvimento de processos eficientes e menos nocivos ao meio ambiente, capazes de substituir os tradicionais, se faz necessário. Neste sentido, este trabalho propõe a utilização da técnica de sistemas aquosos bifásicos (SAB) como alternativa à extração por solvente, na extração seletiva de metais a partir de matrizes de lixo eletrônico.

O SAB composto de água, copolímero L64 e sulfato de sódio, é bem conhecido na literatura e comumente utilizado na extração de metais, foi empregado na recuperação seletiva de cobalto a partir de lixo eletrônico composto por baterias níquel-hidreto metálico (NiMH). Nesta etapa do trabalho, foi realizado todo o processo de otimização das condições de extração e, nas condições ótimas, obteve-se 99 % de extração de cobalto com um fator de separação em relação ao níquel ($\beta_{\text{Co,Ni}}$) de $9,34 \times 10^3$.

Na segunda etapa do trabalho, foi realizada a síntese de um polímero, a partir de glicerol, o qual foi usado em um novo SAB para a recuperação de ouro e cádmio, e a partição de corantes. As porcentagens de extração (%E) obtidas, para cada um dos metais, na ausência de extratantes, foram $\%E_{\text{Au}} = 95$ e $\%E_{\text{Cd}} = 2$, e na presença de extratantes, $\%E_{\text{Au}} = 96$ e $\%E_{\text{Cd}} = 88$. Em relação aos corantes, tanto azul de metileno (AM), quanto vermelho reativo (VR) e verde brilhante (VB) se concentraram na fase salina do SAB, obtendo coeficientes de partição (K) iguais a 114, 149 e 2050, respectivamente.

Palavras-chave: Sistemas Aquosos Bifásicos; lixo eletrônico; reciclagem de metais, reaproveitamento de glicerol

ABSTRACT

Aqueous two-phase systems, conventional and glycerol-based, applied to matrices of environmental and economic interest

In the main metallurgical routes used in the recovery of metals from electronic waste, many problems of environmental contamination can be noticed in some stages of these processes. The traditional liquid-liquid solvent extraction (SX), which uses toxic, volatile and flammable substances, is an example. For this reason, the development of processes more efficient and less harmful to the environment, capable of replacing traditional ones, becomes necessary. In this sense, this work proposes the use of the technique of Aqueous Two-Phase Systems (ATPS) as an alternative to the traditional liquid-liquid solvent extraction (SX) in the selective extraction of metals from electronic waste matrices. The ATPS composed of water, copolymer L64 and sodium sulfate, well described in the literature and used in the extraction of metals, was used in the selective recovery of cobalt from electronic waste composed of nickel metal hydride (NiMH) batteries. In this stage of the work, the entire process of optimization of the extraction conditions was carried out and, in the optimum conditions, 99 % of cobalt extraction was obtained with a separation factor in relation to nickel ($\beta_{\text{Co,Ni}}$) of 9.34×10^3 .

In the second stage of the work, a polymer was synthesized from glycerol, which was used in a new SAB for the recovery of gold, nickel and dyes was developed. The percentages of extraction (% E) obtained for each of the metals, in the absence of extractant were, % $E_{\text{Au}} = 95$ and % $E_{\text{Cd}} = 2$, and, in the presence of extractant, % $E_{\text{Au}} = 96$ and % $E_{\text{Cd}} = 88$. Regarding the dyes methylene blue (MB), reactive red (RR), and brilliant green (BG), all concentrated in the saline phase, and partition coefficient (K), were 114, 149 and 2050, respectively.

Keywords: Aqueous two-phase systems; e-waste; metal recycling, reuse of glycerol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Etapas de recuperação de cobre pelo processo Noranda [4].	8
Figura 1.2. Fluxograma com as principais etapas de uma rota hidromatelúrgica [24].	13
Figura 1.3. Composições (global, da FS e FI) de um sistema aquoso bifásico L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, 25°C (adaptada) [40].	20
Figura 1.4. Diagrama de fase retangular para SAB formado por um sal e um polímero [90].	21
Figura 1.5. Diagrama de fases ilustrando as variações de volume das fases superior e inferior de sistemas aquosos bifásicos ao longo de uma mesma linha de amarração [90].	22
Figura 1.6. Estruturas dos monômeros (a) óxido de etileno (EO) e (b) óxido de propileno (PO) [89].	24
Figura 1.7. Estrutura molecular genérica para um copolímero do tipo EO _m -PO _n -EO _m [89].	24
Figura 1.8. Copolímeros Pluronic organizados em função da porcentagem de EO na molécula, e da massa molar típica do grupo poli(óxido de propileno) [94].	25
Figura 1.9. (a) molécula de copolímero tribloco (EO) _m -(PO) _n -(EO) _m , (b) distribuição das moléculas do copolímero nas fases superior e inferior do SAB e (c) estrutura das micelas formadas pelos copolímeros na FS, que é a fase rica em polímero [42].	27
Figura 2.1. Esquema de sistema em refluxo utilizado nas lixiviações dos resíduos de baterias NiMH.	46
Figura 2.2. Esquema das etapas experimentais de preparação dos SAB.	49
Figura 2.3. Percentuais de extração dos cátions Co ²⁺ (-□-) e Ni ²⁺ (-●-) da FI para a FS do SAB L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O em pH = 5,00 e na CLA 41,83 % (m/m) em função da concentração de 1N2N.	52
Figura 2.4. Percentuais de extração de Co e Ni de cinco extratantes no SAB L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O, CLA 41,83 % (m/m), em pH = 5,00.	55
Figura 2.5. Eficiência da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de Cyanex 301 no SAB L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O, CLA 41,83 % (m/m) em pH = 1,00 (-□-), pH = 3,00 (-●-) e pH = 5,00 (-Δ-).	57
Figura 2.6. Eficiência da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N no SAB L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O, CLA 41,83 % (m/m), em pH = 1,00 (-□-), pH = 3,00 (-●-) e pH = 5,00 (-▲-).	58

Figura 2.7. Estrutura molecular dos extratantes 1N2N e Cyanex 301 em suas formas protonada e desprotonada.	59
Figura 2.8. Percentuais de extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N em pH = 5,00, com SAB formados por L64 e sulfato de sódio (-□-), citrato de sódio (-●-) ou tartarato de sódio (-Δ-).	61
Figura 2.9. Eficiência da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N em pH = 5,00 na CLA 41,83 % (m/m) com SAB formados por L64 (-□-), L35 (-●-) e F68 (-Δ-) e Na ₂ SO ₄	63
Figura 2.10. Eficácia da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N no SAB L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O pH = 5,00 na CLA 33,55 % (m/m) (-□-), 41,83 % (m/m) (-●-), 47,82 % (m/m) (-Δ-) e 50,29 % (m/m) (-▼-).	65
Figura 2.11. Influência do fator de diluição sobre a eficiência de extração de Co (-□-) e Ni (-●-) para o sistema L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O com 800 mg kg ⁻¹ de 1N2N em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m).	69
Figura 2.12. Aumento do fator de separação ($\beta_{Co,Ni}$) após 3 etapas sucessivas de extração no sistema L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O com 800 mg kg ⁻¹ de 1N2N, em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m).	71
Figura 2.13. Porcentagem de <i>stripping</i> de cobalto com adição de H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ em três etapas sucessivas.	74
Figura 3.1. Procedimentos experimentais para os ensaios de extração de metais.	85
Figura 3.2. Procedimentos experimentais para os ensaios de partição de corantes.	87
Figura 3.3. Diagrama de fases, com seis linhas de amarração, para o SAB composto por PGI+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O a 25°C.	89
Figura 3.4. Coeficientes de partição obtidos nos ensaios com os corantes AM, VB e VR.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Teores, em % (m/m), dos principais metais presentes em PCI, LCD, baterias ionLi e NiMH [4–8].	3
Tabela 1.2. Lista prioritária de substâncias perigosas da agência de registros de doenças e substâncias tóxicas (ATSDR – EUA) [9].	4
Tabela 1.3. Concentrações padrão de potabilidade e lançamento de efluentes definidos pelos ministérios da saúde e do meio ambiente [10,11].	5
Tabela 1.4. Composição metálica e valor econômico de placas de circuito impresso [14].	6
Tabela 1.5. Economia de energia na obtenção de metais de fontes secundárias em relação às fontes primárias [14].	7
Tabela 1.6. Capacidade de adsorção de metais por alguns organismos: bactérias, algas e fungos [20].	10
Tabela 1.7. Porcentagem de recuperação de alguns metais por biolixiviação [21].	11
Tabela 1.8. Exemplos de trabalhos envolvendo SAB de composições variadas.	19
Tabela 2.1. Parâmetros instrumentais das análises de cobalto e níquel por F AAS.	44
Tabela 2.2. Composição de polímero (Pol) e sal, em % (m/m) dos cinco SAB avaliados.	47
Tabela 2.3. Comparação entre as concentrações dos metais presentes nos resíduos de baterias NiMH, neste trabalho e na literatura.	51
Tabela 2.4. Fator de separação ($\beta_{Co,Ni}$) obtido para SAB L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O com 800 mg kg ⁻¹ de 1N2N em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m) para diferentes frações de FS e FI.	67
Tabela 2.5. Resultados dos testes preliminares de <i>stripping</i> .	73
Tabela 3.1. Parâmetros instrumentais das determinações, de cádmio e ouro, por F AAS.	80
Tabela 3.2. Concentrações dos corantes AM, VR e VB nas soluções estoques e no SAB estudado.	86
Tabela 3.3. Fatores de diluição das amostras de fase superior e inferior analisadas por EAM UV/Vis.	87
Tabela 3.4. Composições, em % (m/m), de polímero e sal nos seis CLA do SAB formado por PGI e sulfato de sódio.	90
Tabela 3.5. Parâmetros experimentais (K e %E) obtidos nos ensaios de extração de cádmio e ouro.	91

LISTA DE ABREVIACOES

1N2N – 1-nitroso-2-naftol

ATSDR – Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

$\beta_{i,j}$ – Fator de Separação entre as espécies i e j

CFI – Composição da Fase Inferior

CFS – Composição da Fase Superior

CG – Composição Global

CLA – Comprimento da Linha de Amarração

D_m – Coeficiente de Distribuição do componente m

EO – xido de Etileno

F AAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (*Flame Absorption Atomic Spectroscopy*)

FI – Fase Inferior

FS – Fase Superior

ionLi – Bateria in-lítio

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

LCD – *Liquid Crystal Display*

MMA – Ministério do Meio Ambiente

Ni-Cd – Bateria Níquel Cádmio

NiMH – Bateria Níquel-Hidreto Metlico

ONG – Organização Não Governamental

ONU – Organização das Nações Unidas

PAN – 1-(2-piridil-azo)-2-naftol

Pc – Ponto crítico

PCI – Placa de Circuito Impresso

PEO – Poli(xido de etileno)

PEG – Poli(etilenoglicol)

PO – xido de Propileno

RPM – Rotações Por Minuto

SAB – Sistema Aquoso Bifásico

SX – Extração por Solvente

UNU – *United Nations University*

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIACES.....	xii
CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	1
1.1. O PROBLEMA DO LIXO ELETRÔNICO	2
1.2 ROTAS METALÚRGICAS DE RECUPERAÇÃO DE METAIS	7
1.2.1 Pirometalurgia	8
1.2.2 Biometalurgia	9
1.2.3 Hidrometalurgia	12
1.3 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (SAB)	17
1.3.1 Histórico dos SAB.....	17
1.3.2 Características e propriedades dos SAB.....	18
1.3.3 Uso dos copolímeros tribloco em Sistemas Aquosos Bifásicos.....	23
1.3.4 Aplicações ambientais dos SAB	29
1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32
CAPÍTULO 2 – SEPARAÇÃO DE COBALTO E NÍQUEL A PARTIR DE BATERIAS NiMH.....	42
2.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	43
2.2. OBJETIVOS	43
2.2.1 Objetivo geral.....	43
2.2.2 Objetivos específicos.....	43
2.3. EXPERIMENTAL.....	44
2.3.1 Instrumentação	44
2.3.2 Reagentes	44
2.3.3 Desmantelamento das baterias	45
2.3.4 Lixiviação da amostra	46
2.3.5 Composição dos SAB.....	47
2.3.6 Processo de preparo do SAB.....	47
2.3.7 Eficiência de extração	49
2.3.8 Ensaio de Stripping.....	50
2.4 RESULTADOS E DISCUSSES	51
2.4.1 Composição da bateria	51
2.4.2 Extração de metais por SAB	52

2.4.3	Influência da natureza dos extratantes	55
2.4.4	Influência do pH.....	56
2.4.5	Influência do eletrólito	60
2.4.6	Influência do copolímero	62
2.4.7	Influência do CLA.....	65
2.4.8	Variação de massa.....	67
2.4.9	Diluição do licor.....	69
2.4.10	Extração Sucessiva.....	71
2.4.11	Estudo de Stripping	72
2.5	CONCLUSÃO	75
2.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
CAPÍTULO 3 – APLICAÇÃO DE NOVO SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO NA EXTRAÇÃO DE ANALITOS ESTRATÉGICOS.....		78
3.1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	79
3.2.	OBJETIVOS	79
3.2.1	Objetivo geral.....	79
3.2.2	Objetivos específicos.....	79
3.3.	EXPERIMENTAL.....	80
3.3.1	Instrumentação	80
3.3.2	Reagentes	80
3.3.3	Polimerização da glicerina	81
3.3.4	Titulação turbidimétrica	81
3.3.5	Determinação da composição das fases	82
3.3.6	Preparo dos SAB para estudo de extração de metais	83
3.3.7	Preparo dos SAB para estudo de partição de corantes	85
3.3.8	Avaliação da eficiência de extração	88
3.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
3.4.1	Diagrama de fases de novo SAB.....	89
3.4.2	Estudo da extração de metais	91
3.4.3	Estudo da partição de corantes	93
3.5.	CONCLUSÃO	95
3.6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXOS		98

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

1.1. O PROBLEMA DO LIXO ELETRÔNICO

O problema do gerenciamento do lixo eletrônico está entre os maiores desafios enfrentados por nossa geração e os prognósticos demonstram que a tendência é de agravamento. A Universidade das Nações Unidas (*United Nations University* – UNU) , uma iniciativa da Organização das Nações Unidas (ONU) em parceria com diversos governos e Organizações Não Governamentais (ONG's) de todo o mundo, elabora e divulga periodicamente um levantamento da situação mundial do lixo eletrônico [1]. Segundo o último levantamento feito, o total de lixo eletrônico produzido no mundo, no ano de 2016, chegou a 44,7 milhões de toneladas, o que corresponde à geração de aproximadamente 6,1 kg deste tipo de rejeito por habitante, e a previsão mundial para 2021 são de 52,2 milhões de toneladas de lixo eletrônico. No Brasil foram gerados, no ano de 2016, pouco mais de 1,5 milhão de toneladas deste tipo de resíduo, o que equivale a 7,4 kg de lixo eletrônico por habitante. Estes dados mostram que o Brasil tem uma produção per capita deste tipo de rejeito superior à produção per capita global, o que coloca o país como o maior gerador deste passivo ambiental da América Latina [1].

Estes dados são realmente preocupantes, tendo em vista a característica de curto tempo de vida e rápida obsolescência dos aparelhos eletrônicos, especialmente celulares, notebooks e televisores. Este fato está associado ao desenvolvimento tecnológico desses dispositivos, assim como o consumo desenfreado e ao desejo da maioria dos consumidores de adquirir modelos mais atuais de aparelhos eletrônicos [2].

Neste contexto, uma consequência imediata é a geração de um grande passivo destes materiais, o que gera uma grande preocupação do ponto de vista ambiental, devido ao alto teor de metais de elevada toxicidade presentes nos componentes eletrônicos, por exemplo, chumbo, mercúrio e cádmio [3]. A Tabela 1.1 apresenta os teores de diversos

metais em cinco importantes componentes eletrônicos: placa de circuito impresso (PCI), telas de LCD, baterias íon-Li (ionLi), baterias níquel-hidreto metálico (NiMH) e baterias níquel-cádmio (Ni-Cd) [4–8].

Tabela 1.1. Teores, em % (m/m), dos principais metais presentes em PCI, LCD, baterias ionLi e NiMH [4–8].

Metal	Placas de circuito impresso	Telas de LCD	Bateria íonLi	Bateria níquel-hidreto metálico	Bateria níquel-cádmio
Ag	0,10	0,04	-	-	-
Au	0,0025	-	-	-	-
Al	5,0	4,2	4,6 – 24	0,5 – 2,0	-
Cd	-	-	-	-	41
Co	-	0,04	12 – 20	1,0 – 5,5	1,4
Cr	-	0,04	-	0,02 – 1,6	-
Cu	16	1,0	5,0 – 10	0,02	0,13
Fe	5,0	2,7	4,7 – 25	0,3 – 25	0,16
Li	-	-	1,5 – 5,5	-	0,04
In	-	2	-	-	-
Mn	-	0,02	10 – 15	1,4 – 6,6	-
Nd	-	-	-	1,0 – 10,9	-
Ni	1,0	0,17	12 – 15	25 – 52,8	41
Pb	2,0	-	-	0,0033	-
Pd	0,010	-	-	-	-
Sn	3,0	0,20	-	-	0,86
V	-	-	15 – 20	2,2 – 4,7	-
Zn	1,0	1,4	-	0,1 – 2,8	0,31

Dentre os elementos listados na Tabela 1.1, merecem destaque, do ponto de vista ambiental e de saúde, chumbo (Pb) e cádmio (Cd), pois são metais de elevada toxicidade e estão nas 10 primeiras posições no ranking da lista prioritária de substâncias perigosas (Tabela 1.2) da agência de registro de doenças e substâncias tóxicas (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR*) dos Estados Unidos [9].

Tabela 1.2. Lista prioritária de substâncias perigosas da agência de registros de doenças e substâncias tóxicas (ATSDR – EUA) [9].

Ranking (2017)	Nome da substância	Total de pontos ¹
1	Arsênio	1674
2	Chumbo	1531
3	Mercúrio	1458
4	Cloreto de Vinila	1358
5	Bisfenóis Policlorados	1345
6	Benzeno	1329
7	Cádmio	1320
8	Benzopireno	1306
9	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	1279
10	Benzofluoranteno	1251

¹O cálculo dos pontos é feito por um algoritmo que considera a frequência de exposição, toxicidade e potencial de exposição humana, de cada uma das substâncias

Além da presença de metais de elevada toxicidade, tais como chumbo e cádmio, o lixo eletrônico também é composto por outros metais (além de componentes plásticos, poliméricos e outros) cujas concentrações em solo, sedimentos e água, por exemplo, devem ser monitoradas para averiguar a contaminação ou não dessas matrizes. Na Tabela 1.3 encontram-se os valores de concentração de alguns contaminantes inorgânicos, importantes na determinação dos padrões de potabilidade da água e de lançamento de efluentes em corpos d'água definidos pelo Ministério da Saúde [10] e Ministério do Meio Ambiente (MMA) [11].

Tabela 1.3. Concentrações padrão de potabilidade e lançamento de efluentes definidos pelos ministérios da saúde e do meio ambiente [10,11].

Contaminante inorgânico	Concentração padrão de potabilidade (mg L ⁻¹)	Concentração padrão de lançamento de efluente (mg L ⁻¹)
Antimônio	0,005	-
Arsênio	0,01	0,5
Bário	0,7	5,0
Cádmio	0,005	0,2
Chumbo	0,01	0,5
Cianeto	0,07	1,0
Cobre	2	1,0
Cromo	0,05	0,1 (Cr ⁶⁺) e 1,0 (Cr ³⁺)
Estanho	-	4,0
Ferro	-	15,0
Manganês	-	1,0
Mercúrio	0,001	0,01
Níquel	0,07	2,0
Prata	-	0,1
Selênio	0,01	0,3
Zinco	-	5,0

De fato, o lixo eletrônico é um sério problema ambiental, porém, do ponto de vista econômico, este resíduo se configura uma boa oportunidade. Neste sentido, este tipo de matriz representa uma importante fonte secundária de metais com alto valor agregado (*e.g.*, cobalto, níquel, ouro, prata, paládio e outros), os quais são normalmente encontrados em concentrações significativas (Tabela 1.1), inclusive por vezes, maiores do que os teores encontrados em reservas naturais [12,13]. A Tabela 1.4 apresenta teores e valores econômicos de alguns metais presentes em placas de circuito impresso obtidas do lixo [14].

Tabela 1.4. Composição metálica e valor econômico de placas de circuito impresso [14].

Metal	Teor / % (m/m)	Preço do metal / US\$/kg	Valor / %
Cu	9,7	3,6	4,80
Al	5,8	1,7	1,35
Fe	9,2	0,4	0,51
Ni	0,69	10,5	0,99
Pb	2,24	1,2	0,37
Sn	2,15	13	3,84
Ag	0,06	315	2,60
Au	0,023	24434	77,17
Pd	0,01	6100	8,38

É possível notar, pela Tabela 1.4, que os três metais que se encontram com maior teor em PCI são cobre, alumínio e ferro, sendo que dos três, o cobre é o de maior teor (9,7 % (m/m)) e o de maior valor econômico (3,6 US\$/kg). Porém, os dois metais mais valiosos economicamente, ouro e paládio (24434 e 6100 US\$/kg respectivamente) são também os que se encontram em menores teores no material (0,023 e 0,01 %, respectivamente), representando, juntos 85,55 % do valor da placa.

Além disso, vale ressaltar que a reciclagem de metais a partir de lixo eletrônico como fonte secundária é bastante estratégico, como pode ser observado pela Tabela 1.5. Esta tabela mostra que o gasto de energia na obtenção de alguns metais, a partir de lixo eletrônico, é bem menor quando comparado com a energia gasta na obtenção dos mesmos metais a partir das fontes primárias (minérios). A economia de energia pode chegar a 95 %, no caso do alumínio [14].

Tabela 1.5. Economia de energia na obtenção de metais de fontes secundárias em relação às fontes primárias [14].

Material	Economia de energia (%)
Alumínio	95
Cobre	85
Ferro e aço	74
Chumbo	65
Zinco	60
Papel	64
Plástico	> 80

Apesar do lixo eletrônico ser um problema ambiental grave e, ao mesmo tempo, uma grande oportunidade econômica, não há no Brasil um programa de gerenciamento deste tipo de resíduo [15]. Este fato é um reflexo das limitações dos processos metalúrgicos, que são atualmente empregados na recuperação de metais a partir de lixo eletrônico. Estes processos carecem de aprimoramentos de suas tecnologias, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.

1.2 ROTAS METALÚRGICAS DE RECUPERAÇÃO DE METAIS

Atualmente, as três principais rotas de recuperação de metais a partir de lixo eletrônico empregadas são: a pirometalúrgica, a biometalúrgica e a hidrometalúrgica. No processo pirometalúrgico, o resíduo pode ser usado como sucata em processos metalúrgicos secundários ou passar por processos específicos de recuperação de metais. Neste último caso são envolvidas etapas com elevado consumo de energia para atingir altas temperaturas em processos de incineração, pirólise e outros [16].

1.2.1 Pirometalurgia

Durante algumas décadas a pirometalurgia foi a principal rota de recuperação de metais não ferrosos e de alto valor agregado a partir de lixo eletrônico [4]. Um exemplo prático é o processo “Noranda”, patenteado e aplicado por uma empresa canadense situada em Quebec [4]. A Figura 1.1 mostra esquematicamente as etapas do processo.

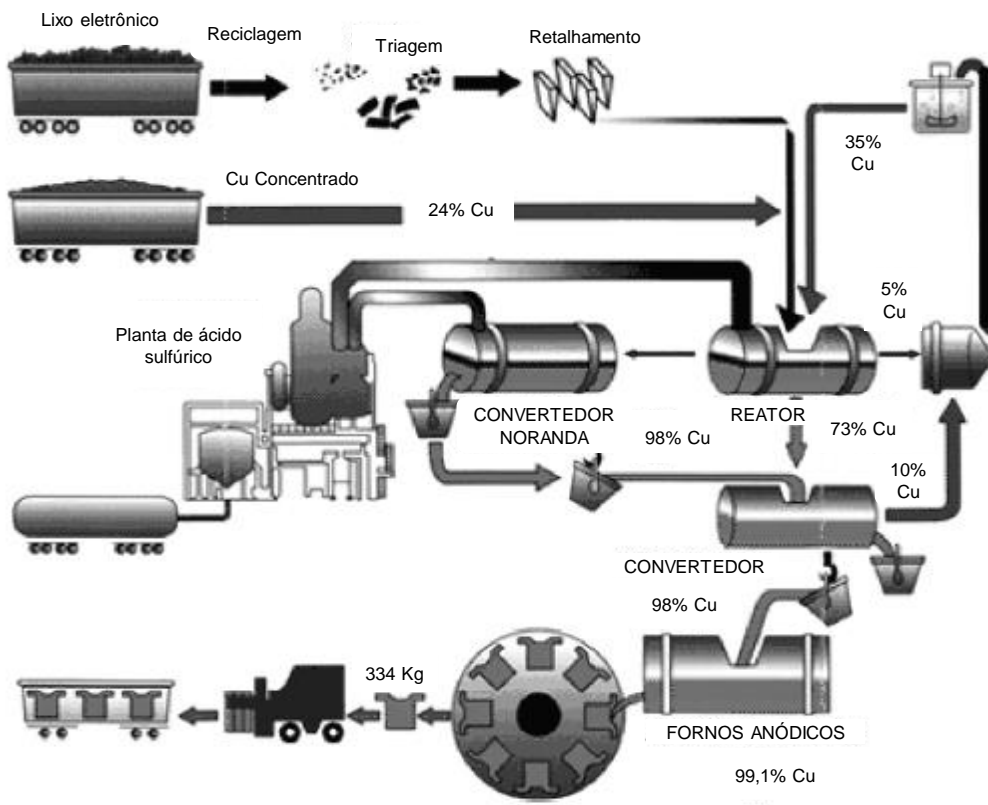


Figura 1.1. Etapas de recuperação de cobre pelo processo Noranda [4].

De forma geral, o material proveniente do lixo eletrônico é separado e triturado nas primeiras etapas, sendo em seguida adicionado ao reator contendo cobre fundido (a 1250 °C), onde oxigênio é injetado. Ferro, chumbo, zinco e alguns outros metais são transformados em óxidos e serão eliminados em uma escória de sílica que passa por outros processos de recuperação. O restante do material fundido passa por alguns convertedores até chegar à etapa de refino eletrolítico (fornos anódicos), onde o cobre é

recuperado no anodo com pureza de 99,1 %, restando ainda impurezas contendo metais nobres tais como ouro, prata, platina, paládio e outros. Posteriormente, estes metais passam por processos de recuperação eletrolítica anódica semelhantes à do cobre [4].

O processo pirometalúrgico possui como principais vantagens o fato de ser uma tecnologia bem estabelecida e dominada, além de já ser empregada em escala industrial, o que permite a reciclagem de grande volume de resíduo de lixo eletrônico, e com isso os custos operacionais podem ser reduzidos [17]. Por outro lado, é um processo que demanda elevado investimento inicial, principalmente em equipamentos, além de demandar um alto consumo de energia para alcançar as elevadas temperaturas que o processo exige [18]. Além disso, é um processo que se limita a metais de ponto de fusão relativamente baixo. Também é extremamente poluente devido à emissão de elevado volume de gases poluentes atmosféricos, provenientes da queima de combustíveis fósseis, e à geração de escória e outros passivos ambientais [4,17,18].

1.2.2 Biometalurgia

Diante dos diversos problemas, principalmente ambientais, da pirometalurgia, outros processos metalúrgicos, como a biometalurgia e a hidrometalurgia, tem recebido bastante atenção dos pesquisadores [4]. A biometalurgia emprega organismos e microrganismos em processos de extração de metais em minérios ou recuperação de metais presentes em lixo eletrônico, e se divide em bioadsorção e biolixiviação [18].

Na bioadsorção, os metais que se deseja reciclar são adsorvidos pela biomassa. Os mecanismos de adsorção são complexos e podem envolver processos físicos e químicos, que podem ocorrer nas paredes celulares, nos materiais associados às paredes celulares ou até mesmo por meio do metabolismo (no caso de biomassa viva) [19]. Podem estar

envolvidas reações de troca iônica, complexação ou coordenação entre os metais e substâncias presentes na biomassa, dependendo do tipo de biomassa que está sendo utilizada [4].

De uma forma geral, a bioadsorção apresenta melhores resultados na reciclagem dos chamados metais nobres, tais como ouro, prata, platina e paládio. A Tabela 1.6 mostra alguns tipos de biomassa e os metais que são capazes de adsorver. Como pode ser observado (Tabela 1.6) a adsorção ocorre com diversos tipos de organismos e apresenta considerável seletividade para metais nobres [20].

Tabela 1.6. Capacidade de adsorção de metais por alguns organismos: bactérias, algas e fungos [20].

Organismo	Adsorção / mmol g⁻¹
Bactéria	
<i>Streptomyces erythraeus</i>	Au, 0,03
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Pd 1,2; Pt 0,32
<i>Desulfovibrio fructosivorans</i>	Pd 1,0; Pt 0,17
Algas	
<i>Fucus vesiculosus</i>	Au 0,35
<i>Sargassum natans</i>	Au 2,1
Fungos	
<i>Aspergillus niger</i>	Au 1,0
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Au 0,8

Os processos de biolixiviação, por sua vez, envolvem reações químicas de lixiviação, entre substâncias produzidas pelo metabolismo de um microrganismo e os metais que serão reciclados do lixo eletrônico. Neste processo, o organismo pode produzir a substância que irá oxidar o metal presente no lixo eletrônico (lixiviação direta), ou atuar na regeneração do agente oxidante que estiver promovendo a lixiviação do metal (lixiviação indireta) [4]. Estudos têm reportado a recuperação de diversos metais a partir de lixo eletrônico por meio de biolixiviação, como pode ser observado na Tabela 1.7 [21].

Tabela 1.7. Porcentagem de recuperação de alguns metais por biolixiviação [21].

Organismo	Recuperação / %
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> + <i>T. ferrooxidans</i>	Cu, Ni, Al, Zn > 90 %
<i>Aspergillus niger</i>	Cu, Sn 65 %
<i>Penicillium simplicissimum</i>	Al, Ni, Pb, Zn > 95 %
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Cu 81,6 %
<i>Acidiphilium acidophilum</i> (ATCC 27807)	Cu 3,6 %, Ni 86 %, Zn 40,8 %
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> + <i>acidophilic heterotroph</i> (AITSB)	Ni 81%, Cu 89%, Al 79%, Zn 83%
<i>Chromobacterium violaceum</i>	Au 68,5 %
<i>A. ferrooxidans</i>	Cu 99 %
<i>A. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i> genera <i>Acidithiobacillus</i> e <i>Gallionella</i>	Cu 96,8 %, Al 88,2 %, Zn 91,6 %

Wang e colaboradores (2009) estudaram o potencial de dois microrganismos (*Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*) separadamente e em conjunto, na biolixiviação de cobre, chumbo e zinco presentes em resíduos de placas mãe de computador [22]. Algumas variáveis, tais como granulometria e quantidade de resíduo, tempo de lixiviação, pH e potencial redox da solução lixiviante, foram avaliadas pelos autores. Foram observadas porcentagens de lixiviação superiores a 88,9 % tanto para cobre, quanto para chumbo e zinco após 5 dias. Os melhores resultados, porém, foram observados para o cobre com 99,0 % de lixiviação na presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, 74,9 % com *Acidithiobacillus thiooxidans*, e 99,9 % na presença das duas bactérias após 9 dias [22].

A biolixiviação é um processo ambientalmente mais seguro que a pirometalurgia. Apresenta baixo custo, além de demandar um investimento inicial inferior quando comparado ao processo pirometalúrgico. Proporciona elevadas taxas de recuperação de metais, porém ainda é limitada a um menor número de metais quando comparada com a pirometalurgia [18]. Possui como principais desvantagens, além do pequeno espectro de

aplicação, o fato de ser de difícil expansão para escala industrial, e ser uma tecnologia recente e, portanto, pouco dominada e que carece de mais pesquisas [4].

1.2.3 Hidrometalurgia

A terceira rota metalúrgica empregada na recuperação de metais a partir de lixo eletrônico é a hidrometalurgia. Em relação ao processo pirometalúrgico, a hidrometalurgia é um processo de recuperação mais seletivo, mais previsível e de controle mais fácil [23]. Assim como a pirometalurgia, a rota hidrometalúrgica também pode ser aplicada a diversos tipos de metais e com elevadas porcentagens de reciclagem, sendo também passível de ser empregada em escala industrial. Ainda comparada à pirometalurgia, o processo hidrometalúrgico não é um grande poluente atmosférico, e não gera escória, porém produz efluentes, muitas vezes contendo substâncias tóxicas [4]. Se comparado à biometalurgia, a hidrometalurgia é um processo mais poluente, porém é mais fácil de ser aplicado em escala industrial, e novas tecnologias têm sido desenvolvidas para reduzir os impactos ambientais das rotas hidrometalúrgicas [18].

Na rota hidrometalúrgica de recuperação de metais a partir de lixo eletrônico, o material de partida passa pelas primeiras etapas onde ocorre a desmontagem e processos de separação física e de redução de granulometria. Nas etapas subsequentes acontece a lixiviação (geralmente promovida por ataques ácidos ou cáusticos) seguida por etapas de separação dos metais lixiviados, onde a principal técnica utilizada é a extração líquido-líquido por solvente (SX) visando isolar e concentrar os metais de interesse. Após a separação seletiva do metal de interesse, este pode ser recuperado na forma metálica por processos eletroquímicos. Na Figura 1.2 é apresentado um fluxograma contendo as principais etapas de um processo hidrometalúrgico [24].

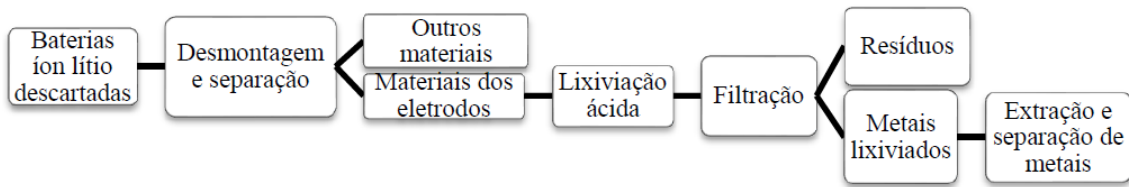


Figura 1.2. Fluxograma com as principais etapas de uma rota hidrometalúrgica [24].

As etapas críticas deste processo são a lixiviação e a separação, pois elas envolvem processos químicos que determinarão tanto a eficiência da recuperação do metal, quanto o volume de passivo ambiental gerado. Por este motivo, estes dois estágios da rota hidrometalúrgica têm sido alvos de grande número de pesquisas e novas tecnologias nesta área tem surgido, especialmente com o objetivo de tornar esses processos mais amigáveis ao meio ambiente [17,21].

O principal passivo ambiental gerado na etapa de lixiviação são os efluentes com valores extremos de pH, decorrentes do uso, nos métodos tradicionais, de ácidos ou bases minerais fortes e concentrados. Neste sentido, esforços têm sido empregados com o objetivo de desenvolver processos de lixiviação empregando soluções lixiviantes que substituam os ácidos ou bases concentradas. Estes processos são conhecidos na literatura como “lixiviação branda” [18].

Yazici e Deveci (2013) desenvolveram um processo de lixiviação onde utilizaram uma solução aquosa de ácido sulfúrico, sulfato de cobre e cloreto de sódio (H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$) em uma concentração de ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Neste estudo foi verificada a eficiência desta solução na lixiviação de cobre, ferro, níquel, prata e paládio presentes em placas de circuito impresso de computadores provenientes de lixo eletrônico [25].

A concentração dos cátions Cu^{2+} também desempenha um papel crucial na lixiviação, uma vez que ele atua como agente oxidante, como pode ser observado na

equação (1.1). As equações (1.1) e (1.2) representam as equações químicas que ocorrem no processo de lixiviação de cobre pela solução lixiviante ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-NaCl}$) [25].



Na equação (1.1) o cobre metálico presente na PCI do resíduo é oxidado a cátion Cu^+ , o qual forma complexos solúveis com o ânion cloreto, como está representado na equação (1.2). Como conclusões deste estudo, os autores constataram que a concentração inicial de Cu^{2+} e a temperatura são os dois fatores de maior influência na lixiviação dos metais. Foram obtidas porcentagens de lixiviação de 99,4 % para cobre, 87,1 % para ferro, 90,0 % para níquel, 48,1 % para prata e 58,0 % para paládio após 120 minutos de reação na temperatura de 80°C [25].

Em outro estudo em que é proposto um processo de “lixiviação branda”, é empregada uma solução de amônia/sal de amônio contendo complexos de Cu^+ e Cu^{2+} com amônia. Esta solução lixiviante foi empregada na lixiviação de cobre presente em placas de computadores de lixo eletrônico. Segundo a equação (1.3), os complexos contendo cobre no estado de oxidação 2+, oxidam o cobre metálico do resíduo promovendo a formação de complexos de Cu^+ com amônia [26].

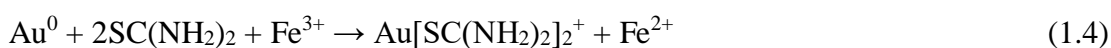


A lixiviação promovida por soluções de amônia é mais seletiva para cobre e apresenta altas porcentagens de lixiviação, superiores a 95 % [18,26].

Os métodos tradicionais de lixiviação de “metais preciosos”, tais como ouro e prata, utilizam cianeto, que é um composto de elevada toxicidade. Neste sentido, os

métodos de “lixiviação branda” destes metais visam a utilização de soluções que substituam o cianeto. Dois dos principais agentes lixiviantes usados para esta finalidade são a tioureia e o tiosulfato [18,27,28].

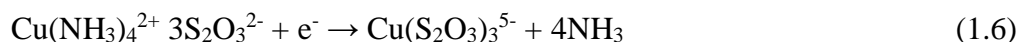
A tioureia é apontada como um substituto promissor do cianeto, devido principalmente, à sua baixa toxicidade e à rapidez das reações de lixiviação. Por outro lado, as condições de reação devem ser muito bem controladas, uma vez que a tioureia é um composto muito instável, e as porcentagens de lixiviação de Au e Ag são menores que as obtidas na lixiviação por cianeto [18,29]. A reação química envolvida na lixiviação promovida por tioureia, tendo Fe^{3+} como agente oxidante, está representada na equação (1.4) [27].



Jing-ying e colaboradores (2012) avaliaram a eficiência de lixiviação de prata e ouro presentes em placas de circuito impresso de celulares por uma solução de tioureia e Fe^{3+} . Os autores avaliaram as seguintes variáveis: concentração de tioureia, concentração de Fe^{3+} , granulometria do resíduo e temperatura, sendo que as duas primeiras demonstraram ter maior influência na eficiência da lixiviação. A condição ótima obtida é uma solução com concentração de 24 g L^{-1} de tioureia, 0,6 % de Fe^{3+} e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a qual proporcionou mais de 90 % de lixiviação de ouro e aproximadamente 50% de lixiviação de prata após 2 horas de reação [27].

Outro agente lixiviante com potencial para a substituição do cianeto na lixiviação de metais nobres é o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Este composto é de baixa toxicidade e de custo inferior ao cianeto. Mas, assim como com tioureia, as porcentagens de lixiviação e o alto consumo de reagente são barreiras a serem superadas por esta tecnologia de lixiviação

[14]. As equações (1.5) e (1.6) representam reações químicas de lixiviação de ouro por tiosulfato na presença de cobre e amônia [14].



Ficeriová e colaboradores (2011) investigaram a lixiviação de alguns metais presentes em lixo eletrônico. Ouro e prata foram lixiviados por uma solução de tiosulfato, cobre e amônia, e foram obtidas porcentagens de 98 % e 93 % respectivamente, após 48 horas. Outros metais foram lixiviados por soluções de água régia e ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e foram obtidas porcentagens de lixiviação de 84 % de Cu, 82 % de Fe, 77 % de Al, 76 % de Zn, 70 % de Ni, 90 % de Pd, 88 % de Pb e 83 % de Sn. Estes resultados mostram que as porcentagens de lixiviação de ouro e prata por lixiviação branda promovida por tiosulfato, são comparáveis àquelas obtidas por métodos tradicionais de lixiviação [30].

Outra etapa crítica do processo hidrometalúrgico, tanto do ponto de vista da eficiência final do processo quanto do ponto de vista ambiental, é a etapa de separação (ou purificação). Uma das técnicas mais utilizadas nesta etapa é a extração líquido-líquido tradicional, ou extração por solvente (SX) [31]. Esta técnica utiliza um extratante, ou extrator, que consiste de uma substância capaz de interagir quimicamente com um determinado metal presente no lixiviado. Esta nova substância, formada pelo extrator e o metal de interesse, deve ter maior afinidade pela fase orgânica do sistema. Desta forma, o metal de interesse é seletivamente particionado para uma fase líquida imiscível no lixiviado promovendo, portanto, a extração do metal [32].

A extração por solvente é uma técnica de grande eficiência na separação de metais, e proporciona elevadas porcentagens de extração quando são empregados agentes extratores e solventes adequados, e também quando as demais condições do processo são otimizadas. Permite o uso de variados solventes e extratores, o que faz com que a técnica possa ser utilizada para a extração de diversos metais [32]. Por outro lado, a técnica SX é bastante poluente, pois utiliza solventes orgânicos que são inflamáveis e de elevada toxicidade. Essas substâncias geram efluentes que são sérios passivos ambientais [33].

Neste sentido, se faz necessário o aprimoramento desta técnica a fim de minimizar seus efeitos danosos ao meio ambiente, ou novas técnicas devem ser propostas em substituição à SX. A técnica de extração por sistemas aquosos bifásicos (SAB), é um tipo de extração líquido-líquido que pode ser empregada como alternativa à extração por solvente [3]. Os SAB são constituídos majoritariamente por água. Os demais componentes principais, geralmente polímero e sais, são de baixa toxicidade e não inflamáveis fazendo deste, um processo ambientalmente mais seguro que SX [34]. O tempo necessário para alcançar o equilíbrio termodinâmico entre as fases também é bem curto, além de ser uma técnica passível de ser empregada em larga escala. Essas são características que tornam a técnica de sistemas aquosos bifásicos promissora para substituição da SX, na extração seletiva de metais em plantas hidrometalúrgicas [35].

1.3 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (SAB)

1.3.1 Histórico dos SAB

O primeiro trabalho científico que reporta a formação de um sistema aquoso bifásico, remonta ao século XIX, e é decorrente das observações feitas por Beijerinck (1896) a respeito de soluções aquosas formadas por gelatina e ágar, ou gelatina e amido. O cientista observou que, quando essas soluções eram misturadas, sob determinadas

temperaturas e concentrações e deixadas em repouso por um tempo, surgiam duas fases límpidas e ambas aquosas [36,37].

Sessenta anos depois, Albertsson (1956) demonstrou a eficiência dos sistemas aquosos bifásicos na separação e/ou purificação de células, organelas ou biomoléculas. Os bons resultados foram atribuídos à semelhança entre a composição das fases aquosas poliméricas do SAB e o meio intra e extracelular, uma vez que ambos têm como componente majoritário a água [38].

O primeiro trabalho onde os SAB foram aplicados na extração de íons metálicos foi publicado por Zvarova e colaboradores (1984), sendo este um marco na expansão da técnica para além das aplicações em matrizes biológicas [39]. Desde então, o número de estudos envolvendo os sistemas aquosos bifásicos na extração de diversos metais em diversas matrizes tem crescido.

1.3.2 Características e propriedades dos SAB

Os sistemas aquosos bifásicos apresentam duas fases aquosas, ou seja, ambas tendo a água como componente majoritário, porém incompatíveis. As fases superior e inferior do SAB, se mantêm separadas e estáveis quando temperatura, pressão e concentração dos seus componentes são mantidos em condições específicas [40,41]. Os principais componentes dos SAB, além da água são, geralmente, polímero e eletrólito. Outros tipos de SAB podem ser obtidos tendo em sua composição, polióis, álcoois, carboidratos, dentre outros. A Tabela 1.8 apresenta exemplos de trabalhos com SAB, formados por fases superior e inferior, de diferentes composições.

Tabela 1.8. Exemplos de trabalhos envolvendo SAB de composições variadas.

FS rica em	FI rica em	Referências
PEO 400 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou Cs ₂ CO ₃	[42,43]
PEO 600 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[44–47]
PEO 1000 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[43–48]
PEO 1450 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[44,46]
PEO 1500 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ou NH ₄ NH ₂ CO ₂	[41,45,48–52]
PEO 1550 ¹	Na ₂ SO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄	[53,54]
PEO 2000 ¹	H ₃ PO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , NaOH, KOH ou (NH ₄) ₂ SO ₄	[55,56]
PEO 3000 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	[48]
PEO 3350 ¹	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[41,46]
PEO 3400 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄	[45]
PEO 3500 ¹	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ ou MgSO ₄	[57]
PEO 4000 ¹	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ , CuSO ₄ , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , NaNO ₃ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄ , Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , NH ₄ NH ₂ CO ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ou K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	[43,49,64,65,50,51,58–63]
PEO 6000 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , NH ₄ NH ₂ CO ₂ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ , MgSO ₄ , Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ ou NaCHO ₂	[48,49,66]
PEO 8000 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[45,46]
PEO 10000 ¹	MgSO ₄	[67]
PEO 12000 ¹	(NH ₄) ₂ SO ₄	[56]
PEO 20000 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou CuSO ₄	[45,68]
PPO 400 ¹	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ ou Na ₂ CO ₃	[69]
PPO 2000 ¹	(NH ₄) ₂ SO ₄	[56]
PVP-K15 10000 ¹	(NH ₄) ₂ SO ₄	[56]
PVP 10000 ¹	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[70]
L35 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ ou MgSO ₄	[71,72]
L62 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	[73]
L64 ¹	(NH ₄) ₂ SO ₄ ou K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	[56,73]
F38 ¹	NH ₄ NH ₂ CO ₂	[74]
F68 ¹	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ou NH ₄ NH ₂ CO ₂	[71,72,74]
PEG 8000 ¹	Dextrana T500	[75]
PEG 20000 ¹	Dextrana T500	[76]
PEG 4000 ¹	Poli(ácido acrílico) 8000 ou Poli(ácido acrílico) 240000	[77]
[C4mim]Cl ²	KOH, K ₂ HPO ₄ , K ₂ CO ₃ ou K ₃ PO ₄	[78,79]
[C4mim]Br ²	K ₂ HPO ₄	[79]
[C ₂ mim][CF ₃ SO ₃] ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃] ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[C ₄ mim][Tos] ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[C ₄ mim][N(CN) ₂] ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[P4444]Br ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[P4441][CH ₃ SO ₄] ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[Pi(444)1][Tos] ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
[P4444]Cl ²	Al ₂ SO ₄ ou K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	[80]
Etanol	(NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₃ PO ₄ , K ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , NaCl ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[81–83]
1-propanol	(NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₃ PO ₄ , K ₂ HPO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[82,83]
2-propanol	(NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₃ PO ₄ , K ₂ HPO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[82,83]
Acetonitrila	K ₂ HPO ₄ , NaCl, sacarose, D-(+)-maltose, D-(+)-glicose, D-(+)-manose, D-(+)-galactose, D-(+)-xilose, L-(+)-arabinose, e D-(-)-frutose	[84–86]
Tetrahidrofurano	glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol, maltitol	[87]

¹Polímero: PEO – Poli(óxido de etileno); PPO – Poli(óxido de propileno); PEG – Poli(etilenoglicol);

PVP – Poli(vinilpirrolidona); L35, L62, L64, F38, F68 – copolímeros tribloco.

²Líquidos iônicos: Nomenclaturas e fórmulas estruturais podem ser consultadas nas referências.

Observa-se, pela análise da Tabela 1.8, que o tipo mais comum de SAB, e com maior número de trabalhos, é aquele formado por uma fase polimérica e uma fase salina. Neste caso, a fase superior (FS) é rica em polímero e pobre em eletrólito, e a fase inferior (FI) é rica em eletrólito e pobre em polímero. A Figura 1.3 representa um exemplo de SAB formado por um polímero e um eletrólito [40].

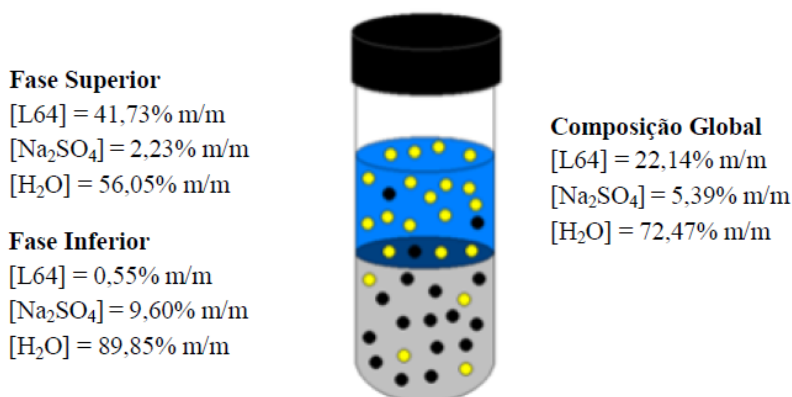


Figura 1.3. Composições (global, da FS e FI) de um sistema aquoso bifásico L64 + Na₂SO₄ + H₂O, 25°C (adaptada) [40].

Outra maneira de representar a composição de um SAB é através de um diagrama de fases retangular, como exemplificado na Figura 1.4 para um sistema formado por polímero e eletrólito. Neste diagrama, o eixo das abcissas indica a composição, em % (m/m) de sal e o eixo das ordenadas a composição, em % (m/m) de polímero [88]. A linha binodal (LB) divide as regiões do diagrama onde se encontram os sistemas monofásicos (abaixo da LB) e os sistemas bifásicos (acima da LB). Por meio da linha binodal também é possível se obter a composição, em % (m/m), de polímero e sal nas fases superior e inferior do sistema bifásico, respectivamente.

Os pontos da LB que estão acima do ponto crítico (Pc) definem a composição da fase superior (CFS), tanto de polímero (eixo das ordenadas) quanto de eletrólito (eixo das abcissas). Conseqüentemente, os pontos da LB que se encontram abaixo do Pc

determinam a composição da fase inferior (CFI) com a composição de polímero no eixo das ordenadas e de eletrólito nas abscissas. Na Figura 1.4 também pode ser observada a linha de amarração (LA), que é a reta que liga o ponto que determina a composição da FS ao ponto que determina a composição da FI passando pela região bifásica do sistema [89].

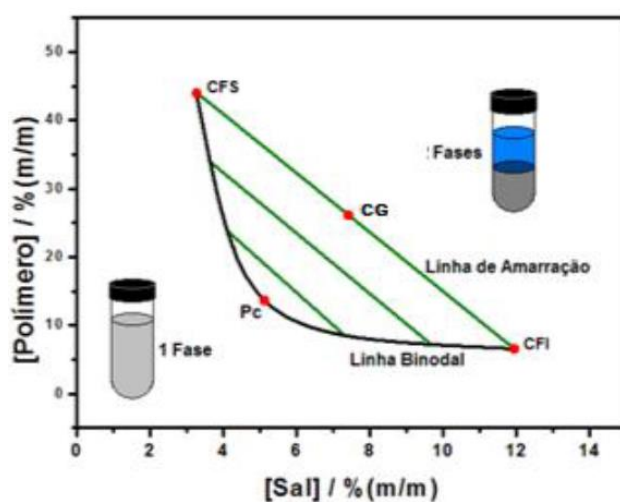


Figura 1.4. Diagrama de fase retangular para SAB formado por um sal e um polímero [90].

Todos os pontos que se encontram em uma mesma linha de amarração representam SABs com propriedades termodinâmicas intensivas (índice de refração, calor específico, densidade, condutividade, por exemplo) idênticas, porém com propriedades termodinâmicas extensivas (volume, capacidade calorífica, massa, por exemplo) diferentes. A Figura 1.5 mostra, por exemplo, três sistemas bifásicos diferentes (pontos A, B e C) de uma mesma LA [90].

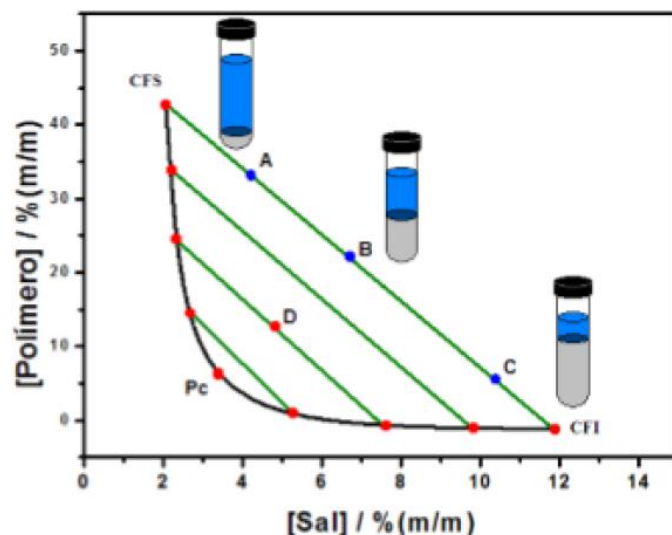


Figura 1.5. Diagrama de fases ilustrando as variações de volume das fases superior e inferior de sistemas aquosos bifásicos ao longo de uma mesma linha de amarração [90].

Para estes três sistemas, as propriedades intensivas, como por exemplo, as composições das fases superior (CFS) e inferior (CFI), são idênticas. Porém as propriedades extensivas, como por exemplo, o volume de fase superior (FS) e de fase inferior (FI), são diferentes para os três sistemas. Como pode ser observado na Figura 1.5, o sistema representado pelo ponto B, que está mais próximo do ponto médio da LA, possui volumes de FS e FI praticamente iguais. Já o sistema representado pelo ponto A, mais próximo da intersecção entre LA e a parte superior da LB, possui volume de FS maior que o volume de FI. Por outro lado, o sistema representado pelo ponto C, mais próximo da intersecção entre LA e a parte inferior da LB, possui volume de FI maior que o volume de FS.

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico importante dos SAB, pois define a diferença entre as propriedades intensivas da FS e FI [91]. Ou seja, quanto maior o CLA, maior é a diferença entre as propriedades intensivas das fases superior e inferior do sistema. O cálculo do CLA é baseado nas composições dos solutos de cada fase, como mostra a equação (1.7).

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (1.7)$$

Onde, C_P^S e C_P^I são as concentrações, em % (m/m), de polímero nas fases superior e inferior respectivamente, e C_S^S e C_S^I são as concentrações, em % (m/m), de sal nas fases superior e inferior respectivamente.

Por ser um sistema formado majoritariamente por água, o SAB, por muito tempo, teve a limitação de não ser aplicável na extração de compostos hidrofóbicos. E como, na maioria das vezes, as extrações de cátions metálicos por meio de extração líquido-líquido envolve a formação de complexos organometálicos hidrofóbicos, a aplicação do SAB para esta finalidade está condicionada à superação desta limitação. Isto foi possível com o uso dos copolímeros tribloco.

1.3.3 Uso dos copolímeros tribloco em Sistemas Aquosos Bifásicos

Copolímeros são polímeros formados por dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Os copolímeros possuem diferentes configurações, dependendo da forma como os diferentes tipos de monômero se encontram na macromolécula, existindo a forma aleatória (A-A-A-B-B-A-A-A-A-B-B-B-A-B-B-B-B-A-A), alternante (A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B), em bloco (A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A) ou grafitizado (quando o monômero da cadeia principal e o da ramificação são diferentes) [92].

Os copolímeros tribloco, portanto, são macromoléculas formadas por três grandes blocos onde cada bloco é formado por um tipo de monômero [93]. Os copolímeros da classe Pluronic, por exemplo, são formados por dois tipos de monômeros: óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) que se repetem em configuração de bloco ao longo da cadeia [94]. A Figura 1.6 apresenta as estruturas moleculares dos óxidos de etileno (Fig

1.6a) e propileno (Fig 1.6b), onde n é o número de vezes que o monômero se repete ao longo da cadeia [89].

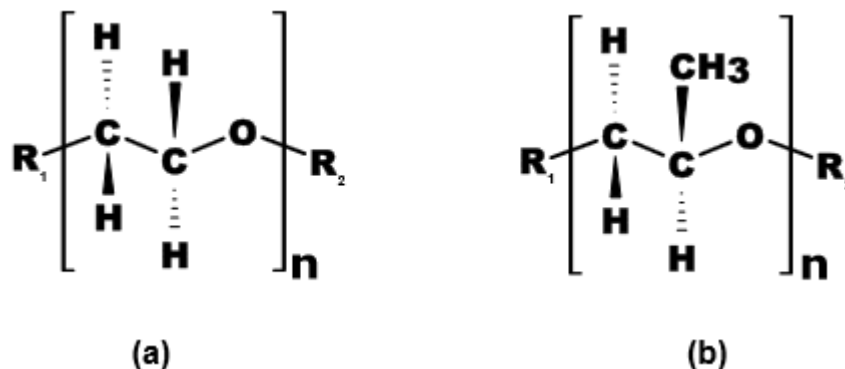


Figura 1.6. Estruturas dos monômeros (a) óxido de etileno (EO) e (b) óxido de propileno (PO) [89].

Estes copolímeros são representados, genericamente, por $EO_m-PO_n-EO_m$, como pode ser observado na Figura 1.7. Neste caso, a macromolécula é formada por um bloco de “m” unidades do monômero EO, um bloco de “n” unidades de PO, e outro bloco de “m” unidades de EO [95].

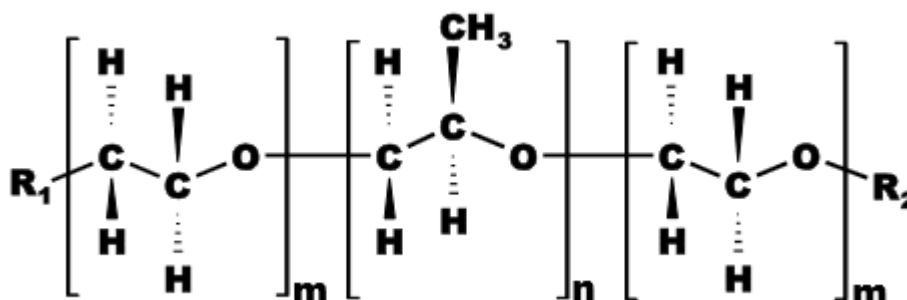


Figura 1.7. Estrutura molecular genérica para um copolímero do tipo $EO_m-PO_n-EO_m$ [89].

A nomenclatura destes copolímeros começa com a informação do estado físico (a 25°C e 1 atm), onde a letra L significa líquido, P pasta e F flocos. O nome é complementado com números onde os primeiros, um ou dois no máximo, indicam a

massa molecular do bloco de PO, e o último número indica a proporção, em massa, de EO no polímero. A Figura 1.8 organiza alguns copolímeros Pluronic, em uma espécie de grade, de forma a elucidar essas regras de nomenclatura [94].

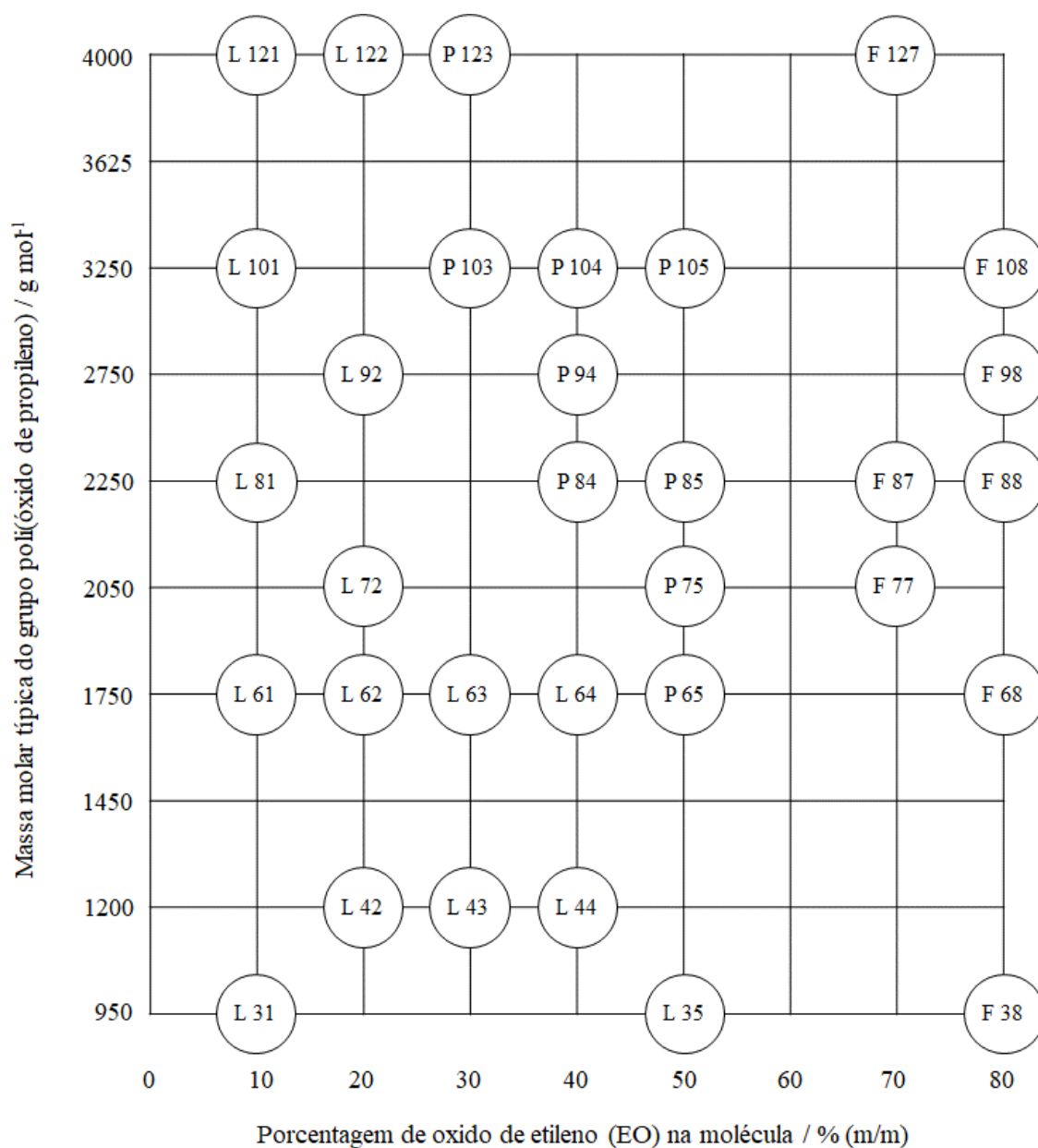


Figura 1.8. Copolímeros Pluronic organizados em função da porcentagem de EO na molécula, e da massa molar típica do grupo poli(óxido de propileno) [94].

Na Figura 1.8, copolímeros que estão na mesma linha horizontal, possuem a mesma massa molecular média dos blocos de PO, mas com porcentagens de EO diferentes. Por exemplo, os Pluronic P104 e F108 estão na forma de pasta e floco

respectivamente, ambos têm bloco de PO com massa molecular da ordem de 3250, e o primeiro tem 40 % da massa composta por EO enquanto F108 possui 80 % de sua massa em EO. Por outro lado, os copolímeros da mesma linha vertical, possuem a mesma porcentagem de EO na molécula, porém as massas dos grupos PO são diferentes. Os Pluronic F77, F87 e F127, por exemplo, são todos na forma de flocos e com 70 % de EO na molécula, porém as massas moleculares dos grupos PO são, respectivamente, em torno de 2.050, 2.250 e 4.000 [94].

Em relação às interações com a água, os copolímeros tribloco apresentam características anfifílicas, sendo que os blocos de EO apresentam propriedades hidrofílicas, enquanto o bloco de PO possui caráter hidrofóbico. Desta forma, é possível sintetizar macromoléculas deste tipo com propriedades mais hidrofílicas ou mais hidrofóbicas, na medida em que se controlam as proporções em massa dos blocos de EO e do bloco de PO.

As propriedades anfifílicas dos copolímeros tribloco conferem a eles características surfactantes quando em solução aquosa [93]. Como suas moléculas são formadas por blocos mais polares e blocos menos polares, elas são capazes de se arranjar em forma de micelas, e com isso permitir a solubilização de compostos hidrofóbicos em meios constituídos majoritariamente por água, como é o caso dos SAB [96].

A extração líquido-líquido de cátions metálicos, presentes em lixiviados ácidos, envolve reações de complexação que formam compostos hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo do agente extrator utilizado. Desta forma, a aplicabilidade dos SAB para esta finalidade, por um tempo se limitava às extrações com extratantes que formam complexos metálicos hidrofílicos. Porém, com o advento do uso dos copolímeros tribloco, as

aplicações dos SAB para extração seletiva de metais foram expandidas também para os casos em que se formam complexos metálicos hidrofóbicos.

Esta ampliação da aplicabilidade dos SAB se deve, como já foi mencionado, ao caráter surfactante dos copolímeros tribloco, os quais são capazes de formar micelas, como é representado na Figura 1.9 [42]. As macromoléculas do copolímero se organizam na solução aquosa de tal maneira que, os blocos de óxido de propileno (menos polares) se interagem preferencialmente entre si na parte interna central da micela (Figura 1.9c). Os blocos de óxido de etileno (mais polares), por sua vez, ficam voltados para a parte externa da micela onde ocorrem as interações com as moléculas de água (Figura 1.9c). Desta forma os complexos metálicos hidrofóbicos interagem com a parte mais apolar, e interna da micela, sendo, desta maneira, solubilizados no meio aquoso [95].

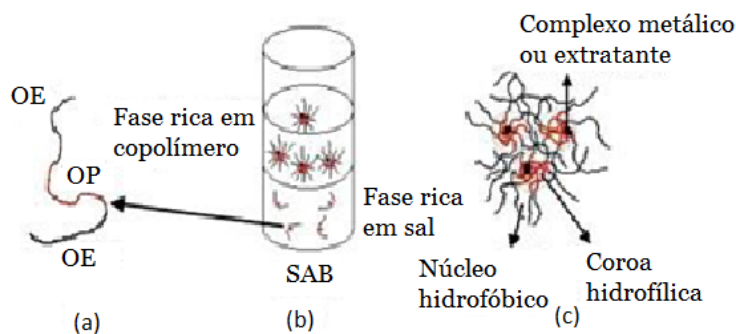


Figura 1.9. (a) molécula de copolímero tribloco $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$, (b) distribuição das moléculas do copolímero nas fases superior e inferior do SAB e (c) estrutura das micelas formadas pelos copolímeros na FS, que é a fase rica em polímero [42].

Durante certo tempo a maioria dos sistemas aquosos que se tinha conhecimento eram formados por polímeros hidrofílicos como, por exemplo, o óxido de polietileno (PEO), e por esta razão se limitava ao uso de agentes extratores hidrofílicos. Mas, apesar da descoberta dos SAB formados por copolímeros tribloco, pesquisas ainda são realizadas com sistemas formados por PEO.

Um exemplo recente é o estudo realizado por de Oliveira e colaboradores (2017) onde os pesquisadores avaliaram a aplicabilidade de SAB na recuperação de lantânio a partir de resíduos de baterias NiMH [97]. Neste estudo foram comparadas as eficiências do polímero PEO1500 e do copolímero L64, em sistemas compostos por polímero e eletrólito. Os principais resultados deste estudo mostram que as melhores condições encontradas são para o SAB formado por PEO1500 + Li₂SO₄ + H₂O, em pH = 6,00, e tendo 1,10-fenantrolina como agente extrator. Nestas condições foi obtida uma porcentagem de recuperação de La (III) de 99,5 % após três etapas de extração sucessiva [97].

Porém, como já mencionado, em muitas situações são utilizados extratores hidrofóbicos e se faz necessário, nesses casos, o uso de SAB composto por polímeros anfifílicos tais como os copolímeros tribloco. Um exemplo de aplicação deste tipo de SAB é a recuperação seletiva de Zn (II), em presença de cátions Mn (II) [98].

Neste trabalho, Leite e colaboradores (2019) compararam a eficiência de SAB formados pelos copolímeros tribloco L64 e L35. Os autores avaliaram a influência das variáveis: polímero formador do SAB, eletrólito formador do SAB, pH, natureza do extrator e comprimento da linha de amarração (CLA). As condições ótimas encontradas foram, SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, em pH = 3,00, agente extrator ditizona e CLA igual a 41,83 %. Nestas condições foi obtido um fator de separação máxima entre Zn e Mn ($\beta_{Zn,Mn} = 1,2 \times 10^6$) [98].

Quando se trata de SAB formado por polímero e sal, a imensa maioria deles utiliza PEO, PEG, ou copolímeros tribloco. Considerando que este tipo de SAB gasta volumes significativos de polímero, cuja produção é concentrada por poucas empresas, o custo desse componente pode ser a principal variável determinante na viabilidade econômica

do processo. Por este motivo, o desenvolvimento de novos SAB utilizando polímeros novos e mais baratos, é importante para tornar a implementação dos SAB em escala industrial mais viável. Além da viabilidade econômica, a sustentabilidade da técnica também pode ser aprimorada, através do desenvolvimento de novos polímeros tendo como matéria prima, resíduos industriais como, por exemplo, o glicerol proveniente da produção de biodiesel.

Pouca pesquisa tem sido desenvolvida e publicada na literatura, envolvendo síntese de novos polímeros e sua aplicação em SAB. Os únicos trabalhos encontrados neste sentido são relacionados a síntese dos chamados polímeros “inteligentes” [99]. As moléculas desses polímeros mudam sua conformação (e com isso o polímero se torna insolúvel em água), frente a uma alteração no pH, temperatura, ou incidência de luz no sistema [100–102]. Dessa forma, a reciclagem do polímero se torna bem mais simples e contribui para maior viabilidade econômica do sistema.

1.3.4 Aplicações ambientais dos SAB

Além das aplicações no contexto biológico, como técnica de separação e/ou purificação de biomoléculas, células ou organelas, e no âmbito da reciclagem de metais, os SAB também têm sido empregados em diversas pesquisas na área ambiental. Alguns exemplos são: desenvolvimento de método para determinação de fenol, fármacos, hormônios e corantes.

O fenol é uma substância tóxica e, como tal, sua concentração nos efluentes industriais lançados nos corpos de água deve ser monitorada. A resolução CONAMA 430/2011 determina um limite máximo de 0,5 mg L⁻¹ de fenóis totais nos efluentes industriais. Rodrigues e colaboradores (2010) propuseram um método onde usam os

sistemas aquosos bifásicos, como uma alternativa para determinação de fenóis em meio aquoso [103].

O método é baseado na reação entre o fenol, nitroprussiato de sódio e cloridrato de hidroxilamina. Essa reação tem como um dos produtos um complexo de fórmula molecular $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{10-}$. Esse ânion particiona espontaneamente para a fase superior do SAB, e a determinação de sua concentração na FS permite a quantificação de fenol na amostra analisada. Neste estudo foram obtidos, para fenol e *o*-cresol respectivamente, os limites de detecção de 1,27 e 1,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$, e de quantificação de 4,22 e 6,28 $\mu\text{g kg}^{-1}$. O SAB que proporcionou os melhores resultados é formado por $\text{H}_2\text{O} + \text{PEO1500} + \text{Li}_2\text{SO}_4$ em $\text{pH} = 12,00$ [103].

Os sistemas aquosos bifásicos também estão sendo usados em métodos de extração e de determinação de alguns contaminantes emergentes como, por exemplo, fármacos e hormônios. O sulfametoxazol é um fármaco cuja determinação por SAB foi estudada. As condições ótimas foram obtidas em SAB formado por $\text{H}_2\text{O} + \text{PPG400} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ em $\text{pH} = 4,5$, sendo obtida, neste sistema, uma extração do analito de 99,2 % em meio aquoso [104]. Neste mesmo trabalho, os autores fizeram a validação de um método usando SAB, e obtiveram um limite de detecção de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ [104].

Um método para determinação de outro fármaco, a sulfonamida, usando sistemas aquosos bifásicos também foi desenvolvido [105]. O método foi desenvolvido para a determinação de seis sulfonamidas em leite. Nesse caso, o SAB utilizado é formado por um sal, citrato de sódio dihidratado, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e um líquido iônico, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$). O método foi validado para seis diferentes sulfonamidas e os limites de detecção e de quantificação variaram de 2,04 a 2,84 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 6,73 a 9,37 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente [105].

Hormônios são outra classe de contaminantes emergentes, cuja determinação e extração usando sistemas aquosos bifásicos, tem sido alvo de pesquisas e publicações na literatura. Um exemplo é o desenvolvimento de método para quantificação de nove diferentes hormônios esteroides em amostras de leite. Li e colaboradores utilizaram SAB composto por um solvente hidrofílico (acetonitrila) e um sal (cloreto de sódio). Empregando esse sistema, nas condições otimizadas, obteve-se extrações acima de 90 % para todos os hormônios. O método desenvolvido foi validado e obteve limites de detecção e quantificação, para os nove esteroides, variando de 0,90 a 1,52 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 3,01 a 5,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente [85].

Mais um exemplo de aplicação ambiental dos SAB é a remoção de corantes de corpos d'água. Borges e colaboradores avaliaram a eficiência dos SAB na remoção de três corantes presentes em meio aquoso [106]. Os autores compararam diversas composições de SAB, todas elas com água, polímero e sal, e obtiveram condições ótimas de extração para cada um dos corantes. Os sistemas otimizados foram aplicados a amostras de efluente de indústria têxtil e os resultados obtidos, em termos de coeficiente de partição (K), foram de $1,17 \times 10^4$, 724,1 e $3,98 \times 10^4$, para verde brilhante, azul de metileno e vermelho reativo, respectivamente [106].

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.P. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, P. Stegmann, *The Global E-waste Monitor - 2017*, Tokyo, 2017.
- [2] A.K. Awasthi, X. Zeng, J. Li, Environmental pollution of electronic waste recycling in India: A critical review, *Environ. Pollut.* 211 (2016) 259–270.
- [3] G.D. Rodrigues, L.R. De Lemos, L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium, *J. Chromatogr. A.* 1279 (2013) 13–19.
- [4] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 228–256.
- [5] J. Yang, T. Retegan, C. Ekberg, Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction, *Hydrometallurgy.* 137 (2013) 68–77.
- [6] Y.J. Park, D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1152–1158.
- [7] L.E.O.C. Rodrigues, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 3735–3741.
- [8] I. Vassura, L. Morselli, E. Bernardi, F. Passarini, Chemical characterisation of spent rechargeable batteries, *Waste Manag.* 29 (2009) 2332–2335.
- [9] <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/> ATSDR Substance Priority List (2017). (accessed December 06, 2018).
- [10] Ministério da Saúde, Portaria MS N° 2914/2011, Brasil, 2011.
- [11] Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA N° 430/2011, Brasil, 2011.
- [12] D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources.* 159 (2006) 1510–1518.
- [13] I.F.F. Neto, C.A. Sousa, M.S.C.A. Brito, A.M. Futuro, H.M.V.M. Soares, A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards, *Sep. Purif. Technol.* 164 (2016) 19–27.
- [14] A. Akcil, C. Erust, C.S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, A. Tuncuk, Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review, *Waste Manag.* 45 (2015) 258–271.

- [15] R.G. de Souza, J.C.N. Clímaco, A.P. Sant'Anna, T.B. Rocha, R. de A.B. do Valle, O.L.G. Quelhas, Sustainability assessment and prioritisation of e-waste management options in Brazil, *Waste Manag.* 57 (2016) 46–56.
- [16] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *J. Power Sources.* 130 (2004) 291–298.
- [17] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici, H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Miner. Eng.* 25 (2012) 28–37.
- [18] L. Zhang, Z. Xu, A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment, *J. Clean. Prod.* 127 (2016) 19–36.
- [19] I. De Vargas, L.E. Macaskie, E. Guibal, Biosorption of palladium and platinum by sulfate-reducing bacteria, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 49–56.
- [20] N. Das, Recovery of precious metals through biosorption — A review, *Hydrometallurgy.* 103 (2010) 180–189.
- [21] B. Ghosh, M.K. Ghosh, P. Parhi, P.S. Mukherjee, B.K. Mishra, Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status, *J. Clean. Prod.* 94 (2015) 5–19.
- [22] J. Wang, J. Bai, J. Xu, B. Liang, Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1100–1105.
- [23] D. Andrews, A. Raychaudhuri, C. Frias, Environmentally sound technologies for recycling secondary lead, *J. Power Sources.* 88 (2000) 124–129.
- [24] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources.* 177 (2008) 512–527.
- [25] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--CuSO}_4\text{--NaCl}$ solutions, *Hydrometallurgy.* 139 (2013) 30–38.
- [26] R. Liu, R.S. Shieh, R.Y.L. Yeh, C.H. Lin, The general utilization of scrapped PC board, *Waste Manag.* 29 (2009) 2842–2845.
- [27] L. Jing-ying, X. Xiu-li, L. Wen-quan, Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones, *Waste Manag.* 32 (2012) 1209–1212.
- [28] I. Chandra, M.I. Jeffrey, A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions, *Hydrometallurgy.* 77 (2005) 191–201.

- [29] M. Gurung, B.B. Adhikari, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, S. Alam, Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin, *Hydrometallurgy*. 133 (2013) 84–93.
- [30] J. Ficeriová, P. Baláž, E. Gock, Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste, *Acta Montan. Slovaca*. 16 (2011) 128–131.
- [31] D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2426–2438.
- [32] S. Laki, A.A. Shamsabadi, A. Kargari, Comparative solvent extraction study of silver(I) by MEHPA and Cyanex 302 as acidic extractants in a new industrial diluent (MIPS), *Hydrometallurgy*. 160 (2016) 38–46.
- [33] M.C.. H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, A Novel Micellar Medium Using Triblock Copolymer for Cobalt Determination, *Anal. Sci.* 21 (2005) 933–937.
- [34] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64+organic salt+water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 9–15.
- [35] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.D.C.H. Da Silva, L.H.M. da Silva, P. da R. Patrício, J.S. dos R. Coimbra, L.A. Minim, Liquid–Liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data*. 54 (2009) 2891–2894.
- [36] M.W. Beijerink, Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen stärke. *Zbl. Bakt. II, Nature*. 627 (1896) 697–699.
- [37] M.W. Beijerink, Ueber Emilsionsbildung beider vermischung wässeriger lösunger gewisser gelatinerender kolloide, *Kolloid Z. Z. Polym.* 7 (1910) 16–20.
- [38] P. Albertsson, Chromatography and partition of cells fragments, *Nature*. 177 (1956) 771.
- [39] T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorobeva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov, Liquid-liquid extraction in absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueouos systems based on a water-soluble polymer, *Mikrochim. Acta*. 3 (1984) 449–458.
- [40] G.D. Rodrigues, M.D.C.H. Da Silva, L.H.M. da Silva, L.D.S. Teixeira, V.M. de Andrade, 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, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 1894–1898.
- [41] L.H.M. Da Silva, M. do C.H. da Silva, J.A. Júnior, J.P. Martins, J.S. dos R. Coimbra, L.A. Minim, Hydrophobic effect on the partitioning of $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts, *Sep. Purif. Technol.* 60 (2008) 103–112.
- [42] G.D. Rodrigues, M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S. dos R. Coimbra, Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 687–693.
- [43] B. Ma, M. Hu, S. Li, Y. Jiang, Z. Liu, Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system poly(ethylene glycol) + Cs_2CO_3 + H_2O , *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 792–795.
- [44] N. Imelio, A. Marini, D. Spelzini, G. Picó, B. Farruggia, Pepsin extraction from bovine stomach using aqueous two-phase systems: Molecular mechanism and influence of homogenate mass and phase volume ratio, *J. Chromatogr. B.* 873 (2008) 133–138.
- [45] X. Lei, A.D. Diamond, J.T. Hsu, Equilibrium Phase Behavior of the Poly(ethylene glycol)/Potassium Phosphate/Water Two-Phase System at 4 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 420–423.
- [46] G. Tubío, L. Pllegrini, B.B. Nerli, G.A. Picó, Liquid-liquid Equilibria of aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycol) of different molecular weight and potassium citrate, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 209–212.
- [47] A. Frerix, M. Schönwald, P. Geilenkirchen, M. Müller, M.-R. Kula, J. Hubbuch, Exploitation of the coil-globule plasmid DNA transition induced by small changes in temperature, pH salt, and poly(ethylene glycol) compositions for directed partitioning in aqueous two-phase systems, *Langmuir.* 22 (2006) 4282–4290.
- [48] J.-H. Zhu, X.-L. Yan, H.-J. Chen, Z.-H. Wang, In situ extraction of intracellular L-asparaginase using thermoseparating aqueous two-phase systems, *J. Chromatogr. A.* 1147 (2007) 127–134.
- [49] N.L.P. Dallora, J.G.D. Klemz, P. de A. Pessôa Filho, Partitioning of model proteins in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium carbamate, *Biochem. Eng. J.* 34 (2007) 92–97.
- [50] A. Haghtalab, B. Mokhtarani, The UNIFAC-NRF activity coefficient model based on group contribution for partitioning of proteins in aqueous two phase (polymer + salt) systems, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 289–295.

- [51] R.M. De Oliveira, J.S. dos R. Coimbra, L.A. Minim, L.H.M. Da Silva, M.P.F. Fontes, Liquid-liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 895–899.
- [52] J.P. Martins, C. de P. Carvalho, L.H.M. Da Silva, J.S. dos R. Coimbra, M. do C.H. da Silva, G.D. Rodrigues, L.A. Minim, Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 238–241.
- [53] L. Bulgariu, D. Bulgariu, The influence of phase-forming salt on Cd(II) extraction in aqueous PEG-based two-phase systems, *Rev. Roum. Chim.* 53 (2008) 141–147.
- [54] L. Bulgariu, D. Bulgariu, The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550) - (NH₄)₂SO₄ two-phase system using Cl⁻ ions as extracting agent, *J. Serbian Chem. Soc.* 72 (2007) 289–297.
- [55] R.D. Rogers, C.B. Bauer, Partitioning behavior of group 1 and 2 cations in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems, *J. Chromatogr. B Biomed. Appl.* 680 (1996) 237–241.
- [56] R.D. Rogers, J. Zhang, Effects of increasing polymer hydrophobicity on distribution ratios of TcO₄⁻ in polyethylene/poly(propylene glycol)-based aqueous biphasic systems, *J. Chromatogr. B Biomed. Appl.* 680 (1996) 231–236.
- [57] L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, R.A.N. De Aquino, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the [Fe(CN)₅NO]²⁻ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 23540–23546.
- [58] L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, PEO-[M(CN)₅NO]^{x-} (M = Fe, Mn, or Cr) interaction as a driving force in the partitioning of the pentacyanonitrosylmetallate anion in ATPS: Strong effect of the central atom, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 11669–11678.
- [59] R.M. De Oliveira, J.S. dos R. Coimbra, K.R. Francisco, L.A. Minim, L.H.M. Da Silva, E.E.G. Rojas, Equilibrium data of the biphasic system poly(ethylene oxide) 4000 + copper sulfate + water at (5, 10, 35, and 45)°C, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 1571–1573.
- [60] T.A. Graber, M.E. Taboada, A. Cartón, S. Bolado, Liquid-liquid equilibrium of the poly(ethylene glycol) + sodium nitrate + water system at 298.15 K, *J. Chem. Eng.*

- Data. 45 (2000) 182–184.
- [61] M. Hu, Q. Zhai, Y. Jiang, L. Jin, Z. Liu, Liquid-liquid and liquid-liquid-solid equilibrium in PEG + Cs₂SO₄ + H₂O, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 1440–1443.
- [62] M.T. Zafarani-Moattar, S. Hamzehzadeh, S. Hosseinzadeh, Phase diagrams for liquid-liquid equilibrium of ternary poly(ethylene glycol) + di-sodium tartrate aqueous system and vapor-liquid equilibrium of constituting binary aqueous systems at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K Experiment and correlation, *Fluid Phase Equilib.* 268 (2008) 142–152.
- [63] S.P. Amaresh, S. Murugesan, I. Regupathi, T. Murugesan, Liquid-liquid equilibrium of poly(ethylene glycol) 4000 + diammonium hydrogen phosphate + water at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 1574–1578.
- [64] J.P. Martins, F.C. De Oliveira, J.S. dos R. Coimbra, L.H.M. Da Silva, M.D.C.H. Da Silva, I.S.B. Do Nascimento, Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000 + water + sulfate salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2441–2443.
- [65] C.P. Carvalho, J.S.R. Coimbra, I.A.F. Costa, L.A. Minim, L.H.M. Silva, M.C. Maffia, Equilibrium data for PEG 4000 + salt + water systems from (278.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 351–356.
- [66] M.T. Zafarani-moattar, S. Hamzehzadeh, Liquid – liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and sodium succinate or sodium formate, *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 29 (2005) 1–6.
- [67] H. Rasa, M. Mohsen-nia, H. Modarress, Phase separation in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and magnesium sulphate at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 573–579.
- [68] M. Mohsen-nia, H. Rasa, H. Modarress, Liquid–Liquid Equilibria for the Poly(ethylene glycol) + Water + Copper Sulfate at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* (2008) 946–949.
- [69] M.T. Zafarani-moattar, R. Sadeghi, Phase Diagram Data for Several PPG + Salt Aqueous Biphasic Systems at 25 ° C, *J. Chem. Eng. Data.* (2005) 947–950.
- [70] R. Sadeghi, Vapor–liquid equilibrium in aqueous systems containing poly(vinylpyrrolidone) and sodium citrate at different temperatures— Experimental and modeling, *Fluid Phase Equilib.* 249 (2006) 33–41.
- [71] L.H.M. Da Silva, M.D.C.H. Da Silva, A.F. Mesquita, K.S. Do Nascimento, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt +

- water two-phase systems at different temperatures and pH, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 1457–1461.
- [72] M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, J.A. Júnior, R.O. Guimarães, J.P. Martins, Liquid-Liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 2260–2264.
- [73] L.H. Haraguchi, R.S. Mohamed, W. Loh, P.A. Pessôa Filho, Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate, *Fluid Phase Equilib.* 215 (2004) 1–15.
- [74] M.C. de Oliveira, M.A.N. de Abreu Filho, P. de A. Pessôa Filho, Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO-PPO-PEO, *Biochem. Eng. J.* 37 (2007) 311–318.
- [75] Z. Zhao, Q. Li, X. Ji, R. Dimova, R. Lipowsky, Y. Liu, Molar mass fractionation in aqueous two-phase polymer solutions of dextran and poly(ethylene glycol), *J. Chromatogr. A.* 1452 (2016) 107–115.
- [76] H.S. Ng, C.W. Ooi, M.N. Mokhtar, P.L. Show, A. Ariff, J.S. Tan, E.-P. Ng, T.C. Ling, Extractive bioconversion of cyclodextrins by *Bacillus cereus* cyclodextrin glycosyltransferase in aqueous two-phase system., *Bioresour. Technol.* 142 (2013) 723–726.
- [77] T. Matos, H.O. Johansson, J.A. Queiroz, L. Bulow, Isolation of PCR DNA fragments using aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 144–148.
- [78] C. He, S. Li, H. Liu, K. Li, F. Liu, Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt, *J. Chromatogr. A.* 1082 (2005) 143–149.
- [79] J. Pang, C. Han, Y. Chao, L. Jing, H. Ji, W. Zhu, Y. Chang, H. Li, Partitioning Behavior of Tetracycline in Hydrophilic Ionic Liquids Two-Phase Systems, *Sep. Sci. Technol.* 50 (2015) 1993–1998.
- [80] A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 128 (2014) 58–66.
- [81] W. Zhang, D. Zhu, H. Fan, X. Liu, Q. Wan, X. Wu, P. Liu, J.Z. Tang, Simultaneous extraction and purification of alkaloids from *Sophora flavescens* Ait . by microwave-assisted aqueous two-phase extraction with ethanol/ammonia sulfate

- system, *Sep. Purif. Technol.* 141 (2015) 113–123.
- [82] M. Amid, M. Shuhaimi, M.Z.I. Sarker, M.Y.A. Manap, Purification of serine protease from mango (*Mangifera Indica* Cv . Chokanan) peel using an alcohol/salt aqueous two phase system, *Food Chem.* 132 (2012) 1382–1386.
- [83] Y.K. Lin, C.W. Ooi, J.S. Tan, P.L. Show, A. Ariff, T.C. Ling, Recovery of human interferon alpha-2b from recombinant *Escherichia coli* using alcohol/salt-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 120 (2013) 362–366.
- [84] X. Yang, R. Yu, S. Zhang, B. Cao, Z. Liu, L. Lei, N. Li, Z. Wang, L. Zhang, H. Zhang, Y. Chen, Aqueous two-phase extraction for determination of triazine herbicides in milk by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B.* 972 (2014) 111–116.
- [85] N. Li, X. Yang, L. Nian, Z. Wang, L. Lei, K. Wang, H. Zhang, A. Yu, Z. Zhang, Determination of steroid hormones in milk using aqueous two-phase extraction coupled to liquid chromatography, *Anal. Methods.* 7 (2015) 2514–2522.
- [86] G. de B. Cardoso, T. Mourão, F.M. Pereira, M.G. Freire, A.T. Fricks, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their application to the extraction of vanillin, *Sep. Purif. Technol.* 104 (2013) 106–113.
- [87] K.M. Sousa, L.H.Z. Merlo, M.N. Marques, E.B. Cavalcanti, R.L. Souza, C.M.F. Soares, A.S. Lima, Partitioning of diuron in a novel aqueous two-phase system based on polyols and tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilib.* 429 (2016) 325–330.
- [88] M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons, *Quim. Nova.* 29 (2006) 1332–1339.
- [89] D. da S. Leite, Separação hidrometalúrgica de cobre e cobalto provenientes de baterias íon-lítio empregando sistemas aquosos bifásicos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- [90] G.D. Rodrigues, Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para determinação e separação de metais, Universidade Federal de Viçosa, 2012.
- [91] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS), *Green Chem.* 9 (2007) 177–183.
- [92] L. Caseli, T.M. Nobre, D.A.K. Silva, W. Loh, M.E.D. Zaniquelli, Flexibility of the triblock copolymers modulating their penetration and expulsion mechanism in

- Langmuir monolayers of dihexadecyl phosphoric acid, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 22 (2001) 309–321.
- [93] G. Riess, Micellization of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1107–1170.
- [94] P. Alexandridis, T. Alan Hatton, Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 96 (1995) 1–46.
- [95] P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, T.A. Hatton, Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*. 27 (1994) 2414–2425.
- [96] G. Mao, S. Sukumaran, G. Beaucage, M. Sabounji, P. Thiyagarajan, PEO-PPO-PEO Block Copolymer Micelles in Aqueous Electrolyte Solutions: Effect of Carbonate Anions and Temperature on the Micellar Structure and Interaction, *Macromolecules*. 34 (2001) 552–558.
- [97] W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 346–352.
- [98] L.R. De Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 107–113.
- [99] L. Dong, J. Wan, X. Cao, Separation of transglutaminase using aqueous two-phase systems composed of two pH-response polymers, *J. Chromatogr. A.* 1555 (2018) 106–112.
- [100] Z. Gai, J. Wan, X. Cao, Synthesis of pH-responsive polymers forming recyclable aqueous two-phase systems and application to the extraction of demeclocycline, *Biochem. Eng. J.* 142 (2019) 89–96.
- [101] Y. Wang, X. Hu, J. Han, L. Ni, X. Tang, Y. Hu, T. Chen, Integrated method of thermosensitive triblock copolymer–salt aqueous two phase extraction and dialysis membrane separation for purification of lycium barbarum polysaccharide, *FOOD Chem.* 194 (2016) 257–264.
- [102] J. Chen, S. Miao, J. Wan, J. Xia, X. Cao, Synthesis and application of two light-sensitive copolymers forming recyclable aqueous two-phase systems, *Process*

- Biochem. 45 (2010) 1928–1936.
- [103] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M. do C.H. da Silva, L.A. Minim, J.S. dos R. Coimbra, A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system, *Talanta*. 80 (2010) 1139–1144.
- [104] X. Xie, Y. Wang, J. Han, Y. Yan, Extraction mechanism of sulfamethoxazole in water samples using aqueous two-phase systems of poly(propylene glycol) and salt, *Anal. Chim. Acta*. 687 (2011) 61–66.
- [105] M. Shao, X. Zhang, N. Li, J. Shi, H. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, A. Yu, Y. Yu, Ionic liquid-based aqueous two-phase system extraction of sulfonamides in milk, *J. Chromatogr. B*. 961 (2014) 5–12.
- [106] G.A. Borges, L.P. Silva, J.A. Penido, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater, *J. Environ. Manage.* 183 (2016) 196–203.

**CAPÍTULO 2 – SEPARAÇÃO DE COBALTO E
NÍQUEL A PARTIR DE BATERIAS NiMH**



2.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O lixo eletrônico é um grande problema da era atual, e com perspectiva de se tornar cada vez mais grave. Este tipo de resíduo é, ao mesmo tempo, um sério passivo ambiental e uma importante fonte de metais de grande valor econômico. Por estes e outros motivos, pesquisas científicas com o objetivo de desenvolver processos de remediação ambiental e reciclagem do lixo eletrônico são extremamente relevantes e necessárias.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1 *Objetivo geral*

Desenvolver um processo de menor impacto ambiental para a etapa de separação hidrometalúrgica de cobalto e níquel a partir de baterias níquel metal hidreto (NiMH) empregando sistemas aquosos bifásicos (SAB).

2.2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar a influência das variáveis: (i) natureza do extratante, (ii) pH, (iii) eletrólito formador do SAB, (iv) polímero formador do SAB, (v) comprimento da linha de amarração (CLA), (vi) razão entre as massas das fases e (vi) fator de diluição do licor sobre a eficiência na recuperação seletiva de cobalto, a partir de lixiviado de bateria NiMH.
- Obter o fator de separação (β) entre os metais cobalto e níquel, e avaliar o aumento de β após etapas sucessivas de extração.
- Realizar estudo de reextração de cobalto, e obter as condições de maior porcentagem de *stripping* (% S).

2.3. EXPERIMENTAL

2.3.1 Instrumentação

Os experimentos foram realizados com água ultrapura (Millipore Milli-Q, USA). O pH das soluções foi ajustado com o uso de um pHmetro (HI 2221, Hanna Instruments, Brasil). A massa de todas as soluções e tubos SAB foram obtidas em uma balança (AUY 220, Shimadzu, Brasil) com precisão de $\pm 0,0001$ g. Os tubos SAB foram centrifugados em uma centrífuga (Excelsa II modelo 206-BL, Fanem, Brasil) e deixados em banho ultratermostatizado (SL 152/10, Solab, Brasil). Para a quantificação de metais, tanto no licor puro, obtido após a digestão, quanto na FS do SAB após a extração, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica por chamas (F AAS) VARIAN AA240 (Austrália). Os parâmetros experimentais dessas análises são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Parâmetros instrumentais das análises de cobalto e níquel por F AAS.

Metal	Oxidante / Combustível	Vazão de ar / L min ⁻¹	Vazão de acetileno / L min ⁻¹	Corrente da lâmpada / mA	Comprimento de onda / nm	Largura de fenda / nm
Cobalto	ar / acetileno	13,50	2,00	10,0	240,7	0,2
Níquel	ar / acetileno	13,50	2,00	5,0	232,0	0,2

2.3.2 Reagentes

Foram utilizados três copolímeros tribloco do tipo poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), sendo um deles de composição correspondente a $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$, de massa molar média 2900 g mol^{-1} e 40 % de óxido de etileno, denominado L64. Outro cuja composição corresponde a $(EO)_{11}(PO)_{16}(EO)_{11}$, de massa molar média 1900 g mol^{-1} e 50 % de óxido de etileno, denominado L35. E por fim, um terceiro de composição correspondente a $(EO)_{76}(PO)_{29}(EO)_{76}$, de massa molar média 8400 g mol^{-1} e 80 % de óxido de etileno,

denominado F68, todos adquiridos junto à Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). A escolha destes três copolímeros se deve a dois fatos principalmente: todos são anfifílicos, e portanto capazes de solubilizar compostos metal-extratante hidrofóbicos em solução aquosa, e o caráter hidrofóbico/hidrofílico é diferente para cada um deles.

Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , MM 142,04 g mol⁻¹), citrato de sódio dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MM 294,10 g mol⁻¹), tartarato de sódio dihidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MM 230,08 g mol⁻¹) e nitroso-1 (alfa) naftol-2 (beta) ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, MM 173,17 g mol⁻¹), denominado 1N2N, foram todos adquiridos de Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Os extratantes ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) e ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (Cyanex 301), foram adquiridos junto à Cytec (New Jersey, EUA). Os reagentes ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) e ácido naftênico foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA). Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , MM 98,06 g mol⁻¹) foi adquirido de FMaia (São Paulo, Brasil). Todos os reagentes utilizados são de pureza analítica e não foi feito nenhum tratamento de purificação prévio.

2.3.3 Desmantelamento das baterias

Antes de serem desmanteladas, todas as baterias foram descarregadas com auxílio de uma resistência de cerâmica. Foi realizada a retirada manual da camada externa de plástico com ajuda de uma pequena faca. Em seguida, as baterias foram rapidamente mergulhadas em nitrogênio líquido e, posteriormente, trituradas em moinho de argolas por 10 minutos.

2.3.4 Lixiviação da amostra

O pó obtido da trituração das baterias passou por processo de lixiviação em água régia por 2 horas. Este procedimento foi realizado em sistema de refluxo composto de balão de destilação imerso em banho de glicerina e um condensador de bolas. Foram adicionados 10 g de pó de NiMH e 100 mL de água régia ao balão. O sistema foi mantido sob constante agitação magnética e à temperatura de 65 °C (Figura 2.1). O lixiviado obtido foi filtrado à vácuo e transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, cujo volume foi completado com água ultrapura, sendo esta solução denominada licor, de pH 0,20. O licor passou por um processo de precipitação dos cátions ferro por meio de um ajuste de pH (pH = 5,00) pela adição de NH_4OH . A eficiência desta etapa preliminar de remoção de ferro, foi verificada pela quantificação do teor de cátions ferro antes e após a alteração do pH.



Figura 2.1. Esquema de sistema em refluxo utilizado nas lixiviações dos resíduos de baterias NiMH.

2.3.5 Composição dos SAB

Foram avaliadas 5 diferentes composições de SAB, L64+Na₂SO₄+H₂O, L64+C₆H₅Na₃O₇+H₂O, L64+C₄H₄Na₂O₆+H₂O, L35+Na₂SO₄+H₂O e F68+Na₂SO₄+H₂O. Escolheu-se estas composições específicas de SAB, pois se assemelham a sistemas usados em estudos prévios de extração de cobalto e níquel. O primeiro deles foi testado em quatro linhas de amarração de comprimentos diferentes, para avaliar o efeito do CLA na extração dos analitos. Em relação aos demais, foram realizados os estudos dos efeitos dos componentes do SAB sobre a recuperação dos íons metálicos, em um valor único de CLA, que corresponde ao valor mais próximo ao CLA ótimo obtido para L64+Na₂SO₄+H₂O (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Composição de polímero (Pol) e sal, em % (m/m) dos cinco SAB avaliados.

SAB	Global		Fase Superior		Fase Inferior		CLA	Referência
	Pol	Sal	Pol	Sal	Pol	Sal		
L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	19,97	5,19	34,31	3,10	1,21	8,58	33,55	[1]
	22,14	5,39	41,73	2,23	0,55	9,60	41,83	[1]
	24,29	5,70	47,49	1,76	0,47	10,46	47,82	[1]
	26,59	5,98	49,83	1,33	0,55	11,37	50,29	[1]
L64+C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ +H ₂ O	15,06	8,98	42,99	2,84	1,37	11,72	42,56	[2]
L64+C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ +H ₂ O	26,46	7,63	43,03	4,01	2,70	12,86	41,28	[2]
L35+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	13,36	12,06	46,91	0,82	2,59	15,75	46,77	[3]
F68+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	18,70	8,69	37,40	1,74	0,01	15,63	39,89	[4]

2.3.6 Processo de preparo do SAB

Tipicamente, os tubos de ensaio de SAB foram preparados pela mistura de aproximadamente 2,0000 g de soluções estoque de fase superior e de fase inferior, exceto nos experimentos de variação de massa. As soluções estoque de FS foram preparadas pela dissolução de polímero (L64, L35 ou F68) e extratante (Cyanex 272, Cyanex 301, D2EHPA, ácido naftênico ou 1N2N) em água. As soluções estoque de FI foram

preparadas pela dissolução do eletrólito (Na_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ou $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$) e licor de bateria NiMH em água ultrapura. O pH da água usada para preparar as soluções estoque, tanto de FS quanto de FI, foi regulado para 1,00, 3,00 ou 5,00 pela adição de H_2SO_4 . Essas soluções estoque foram preparadas de tal modo que, após sua mistura, a composição global de SAB fosse a descrita pelo diagrama de composição de cada sistema (Tabela 2.2). Para cada concentração de extratante testada foram preparados tubos em triplicata, sendo dois tubos contendo FI com licor e um tubo com FI sem licor (branco).

Após a adição das massas de FI e FS aos tubos de ensaio, estes foram agitados manualmente por 3 minutos, e em seguida centrifugados a 2500 rpm (1090 x g) por 20 minutos. Em seguida os tubos foram deixados em banho ultratermostatizado a 25°C por 24 horas, para garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido. Posteriormente, os tubos foram retirados do banho e, aproximadamente, 1,00 g de FS foi recolhido com uma seringa, e foi adequadamente diluída em água ultrapura. As concentrações dos metais Ni e Co foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). Na Figura 2.2 é apresentado um esquema com os procedimentos experimentais de preparação dos SAB.

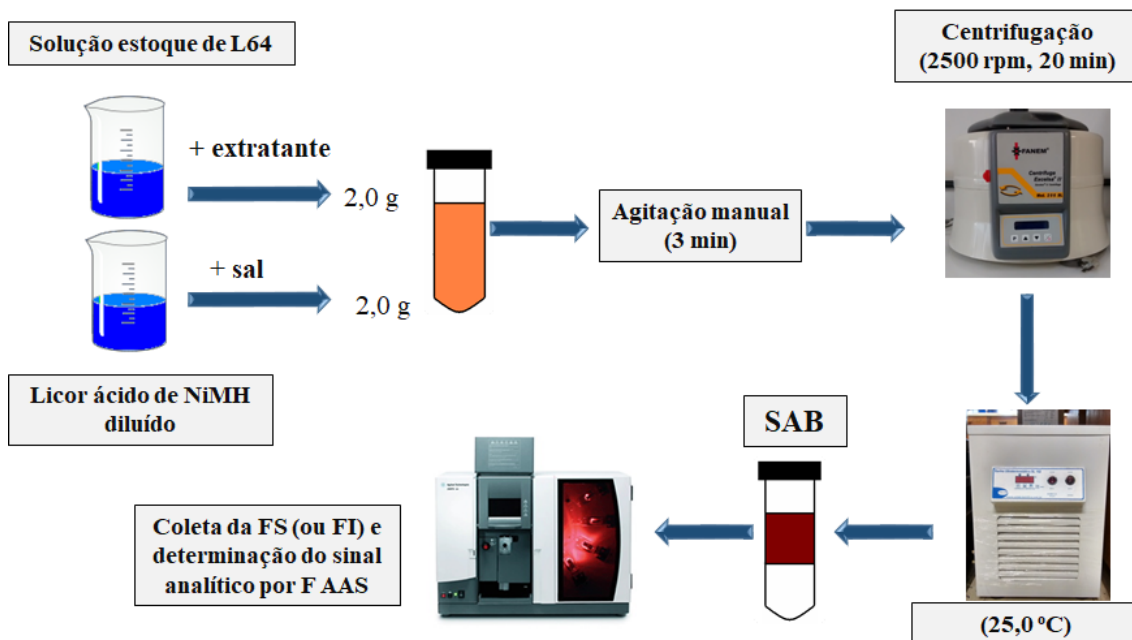


Figura 2.2. Esquema das etapas experimentais de preparação dos SAB.

2.3.7 Eficiência de extração

A eficiência de extração dos metais níquel e cobalto foi avaliada pela porcentagem de extração (% E) cujo cálculo segue a equação (2.1).

$$\%E = \frac{N_M^{FS}}{N_M^{SAB}} \times 100 \quad (2.1)$$

Sendo N_M^{FS} a quantidade de matéria, em mol, do metal presente na fase superior após a extração e N_M^{SAB} a quantidade de matéria, em mol, total do metal no SAB. Outra forma de se avaliar a eficiência de extração é pela determinação do coeficiente de distribuição (D_m), o qual, para sistemas com massas iguais de fases superior e inferior, é calculado de acordo com a equação (2.2).

$$D_m = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (2.2)$$

A eficiência da separação dos metais foi determinada pelo fator de separação ($\beta_{i,j}$), o qual é dado pela equação (2.3), onde D_i e D_j são os coeficientes de distribuição de cada um dos metais.

$$\beta_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \quad (2.3)$$

2.3.8 Ensaios de Stripping

Para os ensaios preliminares, foram adicionados os seguintes agentes de *stripping*: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, H_2O_2 e NaBH_4 . Estas substâncias foram adicionadas a soluções aquosas, de composição igual à FS do SAB nas condições ótimas de extração seletiva de cobalto, contendo o complexo Co-1N2N. Os agentes que apresentaram melhores resultados foram submetidos a experimentos de *stripping* em SAB.

Para estes ensaios, foram preparadas soluções de Co-1N2N, de composição igual à FS do SAB sob as condições ótimas de extração de cobalto, assim como nos testes preliminares. Uma solução aquosa de L64 e Na_2SO_4 foi preparada, com ambos na concentração da FI do SAB com as condições ótimas de extração de cobalto, e NaOH $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. O hidróxido de sódio foi adicionado para ajustar o pH do sistema, de tal forma a permitir que sejam formadas duas fases. O agente de *stripping* foi adicionado à solução com composição igual à FS do SAB. Essas duas soluções foram adicionadas a um tubo de ensaio, que em seguida foi agitado, centrifugado e deixado em banho ultratermostatizado como na Figura 2.2. Ao final do ensaio, o teor de cobalto na FI foi mensurado por F AAS.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Composição da bateria

Antes de serem feitos os ensaios de extração com o SAB, alíquotas do licor de lixiviado de NiMH foram coletadas e a concentração de seis metais presentes foi determinada por F AAS. Os resultados obtidos foram: alumínio ($42,4 \pm 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$), cobalto ($296 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$), ferro ($743 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$), manganês ($39,4 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), níquel ($4313 \pm 84 \text{ mg kg}^{-1}$) e zinco ($34,6 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Estes valores foram convertidos para porcentagem em massa no resíduo de NiMH, e foram comparados com resultados encontrados na literatura (Tabela 2.3) [REF].

Tabela 2.3. Comparação entre as concentrações dos metais presentes nos resíduos de baterias NiMH, neste trabalho e na literatura.

Metal	Neste trabalho	Literatura [5,6]		US\$/tonelada [7]
	Concentração ¹ / % (m/m)	Concentração ¹ / % (m/m) [5]	Concentração ² / % (m/m) [6]	
Alumínio	$0,424 \pm 0,006$	0,6	0,6	1.966,50
Cobalto	$2,96 \pm 0,03$	3,7	5,5	55.250,00
Ferro	$7,2 \pm 0,2$	30,8	0,3	-
Manganês	$0,394 \pm 0,002$	2,3	2,4	-
Níquel	$43,1 \pm 0,8$	47	49,8	11.020,00
Zinco	$0,346 \pm 0,003$	0,6	1	2.705,50

¹ Com invólucro metálico

² Sem invólucro metálico

Os metais presentes em maiores teores no resíduo de NiMH são níquel ($43,1 \pm 0,8$) % (m/m), ferro ($7,2 \pm 0,2$) % (m/m) e cobalto ($2,96 \pm 0,03$) % (m/m). Dentre estes, o cobalto é o metal de maior valor econômico e, por esta razão, foi escolhido como o metal alvo da extração por SAB. Na Tabela 2.3 também são comparados os teores dos metais em baterias NiMH encontrados neste trabalho, com valores publicados na literatura [5,6]. Nota-se que para a maioria dos metais, os teores encontrados neste trabalho, em % (m/m), estão na mesma ordem de grandeza daqueles publicados na literatura, sendo as concentrações de ferro e manganês um pouco discrepantes. Essa

diferença está relacionada, principalmente, à marca de bateria e o processo de lixiviação utilizado em cada um dos estudos.

Este lixiviado passou por uma etapa preliminar de precipitação de ferro, antes de ser submetido aos ensaios de extração de metais. Após esta etapa, a concentração dos cátions ferro no licor, caiu de $(743 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1})$ para $(0,2505 \pm 0,0004 \text{ mg kg}^{-1})$, o que demonstra que o metal foi praticamente eliminado do licor. Os teores de cobalto e níquel sofreram redução de 7 % e 14 % respectivamente, o que demonstra que a co-precipitação desses metais aconteceu em baixa extensão.

2.4.2 Extração de metais por SAB

Os percentuais de extração dos metais Co e Ni pelo sistema $\text{L64}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH} = 5,00$ na presença do extratante 1N2N são apresentados na Figura 2.3. Foi avaliada a $\%E_{\text{Co}}$ e $\%E_{\text{Ni}}$ em função de cinco diferentes concentrações de 1N2N variando de 0 a 1000 mg kg^{-1} .

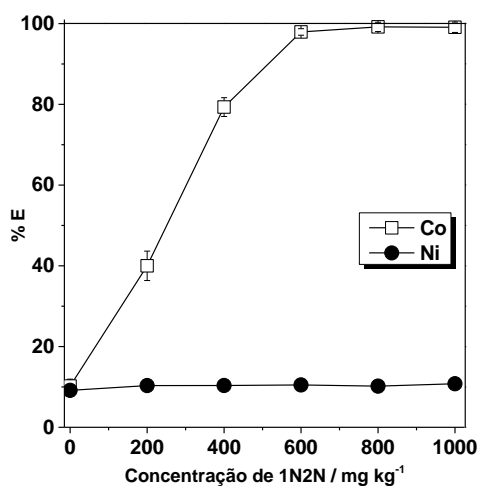


Figura 2.3. Percentuais de extração dos cátions Co^{2+} (-□-) e Ni^{2+} (-●-) da FI para a FS do SAB $\text{L64}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH} = 5,00$ e na CLA 41,83 % (m/m) em função da concentração de 1N2N.

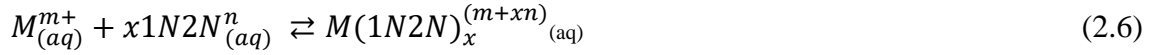
Na ausência do extratante, os percentuais de extração de ambos os metais são baixos (10 ± 2) % e ($9,2 \pm 0,2$) % para cobalto e níquel, respectivamente. Esta observação é decorrente da maior afinidade dos cátions metálicos pela fase rica em sal (FI) uma vez que formam complexos metálicos com os ânions presentes na fase inferior, de acordo com as equações 2.4 e 2.5:



$$K_{M(SO_4)_x}^{\theta} = \frac{\gamma_{M(SO_4)_x}^{(m-2x)} \cdot [M(SO_4)_x^{(m-2x)}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]^x} \quad (2.5)$$

Sendo $K_{M(SO_4)_x}^{\theta}$, a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-sulfato, γ_X o coeficiente de atividade da espécie X (onde $X = M^{m+}$, SO_4^{2-} ou $M(SO_4)_x^{(m-2x)}$), e $[X]$ a concentração, expressa em mol L⁻¹ da espécie X. O valor da constante de formação é uma medida da estabilidade termodinâmica do complexo, sendo este mais estável quanto maior for o valor de K. No caso dos complexos cobalto-sulfato e níquel-sulfato, os valores da constante de formação (expressos em logK) são respectivamente 2,5 e 2,4 [8].

Os altos valores de K, dos complexos cobalto-sulfato e níquel-sulfato, e as altas concentrações de SO_4^{2-} na FI, explicam a maior concentração de cátions metálicos, tanto de cobalto quanto de níquel, nesta fase do sistema. Entretanto, quando é adicionado um extratante ao sistema (neste caso, 1N2N) que seja capaz de formar complexos metálicos estáveis com os metais de interesse, os cátions metálicos podem mudar seu comportamento de partição e se concentrar na fase superior do SAB [9]. As equações 2.6 e 2.7 representam a formação do complexo metal-extratante.



$$K_{M(1N2N)_x^{(m+xn)}}^{\theta} = \frac{\gamma_{M(1N2N)_x^{(m+xn)}} \cdot [M(1N2N)_x^{(m+xn)}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{1N2N^n} \cdot [1N2N^n]^x} \quad (2.7)$$

Onde $K_{M(1N2N)_x^{(m+xn)}}^{\theta}$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-1N2N (sendo n a carga líquida que varia com o pH do meio), γ_X o coeficiente de atividade da espécie X (onde X = M^{m+} , $1N2N^n$ ou $M(1N2N)_x^{(m+xn)}$), e [X] a concentração, expressa em mol L⁻¹ da espécie X.

Uma vez que há a presença do extratante no SAB, a eficiência da extração dependerá, dentre outros fatores, das magnitudes das constantes de formação dos complexos metal-ânion e metal-extratante. Em outras palavras, SO_4^{2-} e 1N2N competem pelos cátions metálicos. A eficiência de extração será tanto maior quanto maior for a constante de formação do complexo metal-extratante e menor for a constante de formação do complexo metal-ânion.

A solubilidade do complexo hidrofóbico metal-1N2N é outro fator que influencia a eficiência de extração. Este complexo, apresenta maior solubilidade na fase rica em polímero (FS) porque o complexo Co-1N2N interage com o interior hidrofóbico das micelas constituídas pelo copolímero tribloco L64 [10]. Desta forma, quanto maior a solubilidade do complexo metal-1N2N na fase rica em polímero (FS) maior a porcentagem de extração (Eq. 2.1). Por outro lado, os complexos metal- SO_4^{2-} são mais hidrofílicos e, portanto, apresentam maior solubilidade na fase mais rica em eletrólito do sistema (FI).

A partir dos resultados da Figura 2.3 observa-se que, com o aumento da concentração de 1N2N há um considerável aumento da %E_{Co}, alcançando um valor

máximo em 800 mg kg^{-1} de extratante (99 ± 1) %. Por outro lado, o aumento da concentração de 1N2N praticamente não afeta a $\%E_{\text{Ni}}$. Em todos os valores de concentração de extratante obteve-se $\%E_{\text{Ni}}$ em torno de 10 %. A extração de níquel não foi afetada pelo aumento da concentração de 1N2N, devido à alta afinidade dos cátions Ni^{2+} pela FI do SAB formado com o eletrólito Na_2SO_4 .

2.4.3 Influência da natureza dos extratantes

Tendo em vista a importância da estabilidade do complexo metal-extratante na eficiência de extração de metais por SAB, foram avaliados os percentuais de extração de Ni e Co para cinco diferentes extratantes. As concentrações de cada um dos compostos são as seguintes: Cyanex 272 ($0,05 \text{ mol kg}^{-1}$), D2EHPA ($0,08 \text{ mol kg}^{-1}$), Cyanex 301 ($0,05 \text{ mol kg}^{-1}$), ácido naftênico ($0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) e 1N2N ($0,006 \text{ mol kg}^{-1}$). Estas concentrações correspondem aos máximos de solubilidade de cada agente extratante, em soluções aquosas de polímero. Em todos os casos, estudou-se a extração do licor diluído 50 vezes, em SAB $\text{L64}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH} = 5,00$ e CLA 41,83 %. Os resultados de $\%E_{\text{Ni}}$ e $\%E_{\text{Co}}$ são apresentados na Figura 2.4.

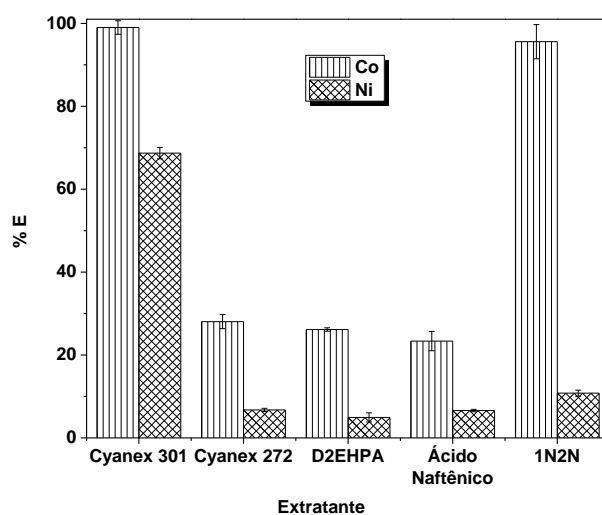


Figura 2.4. Percentuais de extração de Co e Ni de cinco extratantes no SAB $\text{L64}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$, CLA 41,83 % (m/m), em $\text{pH} = 5,00$.

De acordo com a Figura 2.4, os extratantes Cyanex 301 e 1N2N apresentaram as maiores eficiências de %E para Ni e Co, mesmo em menor concentração, em função de suas menores solubilidades. Para Cyanex 301 foram obtidas %E_{Co} de (99 ± 2) % e %E_{Ni} de (69 ± 1) % e para 1N2N %E_{Co} de (96 ± 4) % e %E_{Ni} de (10,8 ± 0,7) %. Os demais extratantes apresentaram %E_{Co} de (28 ± 2) %, (26,1 ± 0,4) % e (23 ± 2) % para Cyanex 272, D2EHPA e ácido naftênico, respectivamente, e %E_{Ni} próximas de (6,7 ± 0,4) %, (5 ± 1) % e (6,6 ± 0,3)% também para Cyanex 272, D2EHPA e ácido naftênico, respectivamente.

Estes resultados evidenciam que todos os cinco extratantes, nas condições experimentais citadas, são mais eficientes na extração de cobalto, uma vez que %E_{Co} é maior que %E_{Ni} em todos os casos. Considerando que, os percentuais de extração de ambos os metais são maiores para os extratores Cyanex 301 e 1N2N, e que os valores de %E_{Co} são próximos para os dois compostos, decidiu-se prosseguir com o estudo da influência de outros parâmetros do sistema com esses dois extratantes.

2.4.4 Influência do pH

As Figuras 2.5 e 2.6 apresentam os resultados do estudo da influência do pH nas %E de Co e Ni dos extratantes Cyanex 301 e 1N2N respectivamente. O estudo foi feito para os valores de pH de 1,00, 3,00 e 5,00 para as concentrações máximas de (15000 mg kg⁻¹) de Cyanex 301 e (1000 mg kg⁻¹) de 1N2N no sistema L64+Na₂SO₄+H₂O em CLA 41,83%. Não foram realizados experimentos em pH acima de 5,00 para evitar a precipitação de cátions metálicos.

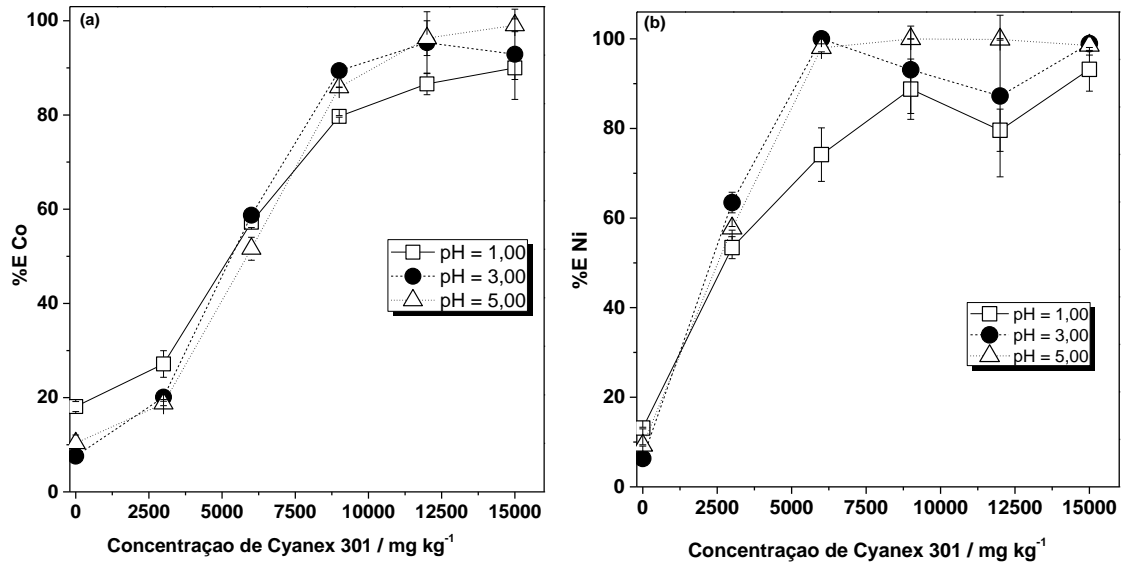


Figura 2.5. Eficiência da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de Cyanex 301 no SAB L64+Na₂SO₄+H₂O, CLA 41,83 % (m/m) em pH = 1,00 (-□-), pH = 3,00 (-●-) e pH = 5,00 (-Δ-).

De acordo com a Figura 2.5, o pH exerce uma pequena influência sobre a extração de Co e Ni para o extratante Cyanex 301. Para o níquel, é observado uma maior %E_{Ni} para pH = 3,00 e pH = 5,00 em relação ao pH = 1,00 (Figura 2.5b) principalmente para concentrações de extratante igual ou maior que 6000 mg kg⁻¹. Por outro lado, a %E_{Co} segue uma tendência de crescimento bem semelhante nos 3 valores de pH avaliados (Figura 2.5a). A melhor condição para extração de ambos os metais é em pH = 5,00, com (99 ± 1) % de extração de Co com 15000 mg kg⁻¹ de Cyanex 301, e (99,98 ± 0,03) % de extração de Ni com 9000 mg kg⁻¹ do extratante.

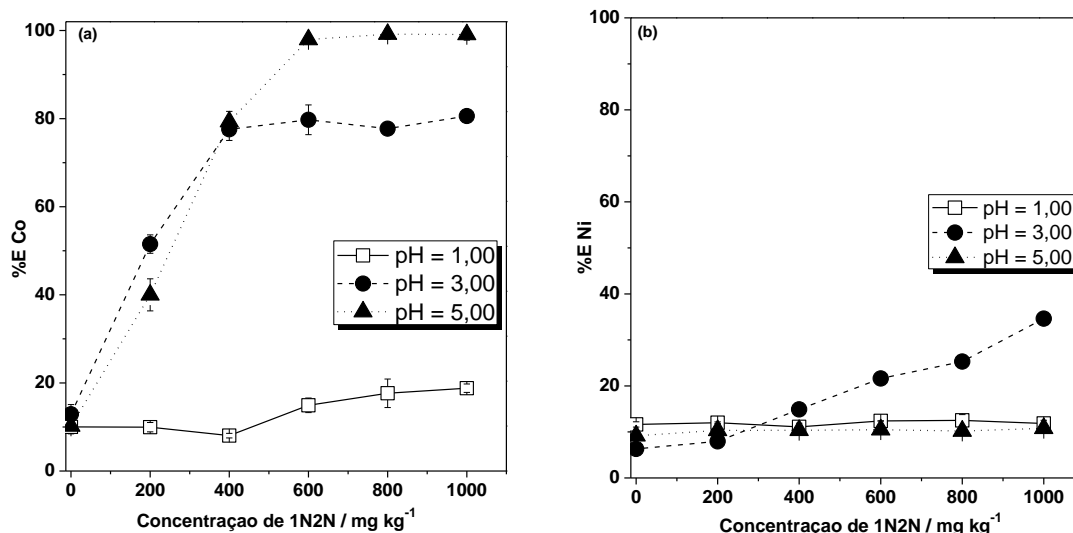


Figura 2.6. Eficiência da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N no SAB L64+Na₂SO₄+H₂O, CLA 41,83 % (m/m), em pH = 1,00 (-□-), pH = 3,00 (-●-) e pH = 5,00 (-▲-).

Por outro lado, 1N2N se mostrou mais sensível frente à variação de pH, como pode ser observado na Figura 2.6. Com relação à %E_{Co}, observa-se um percentual de extração bem inferior quando o pH do sistema é 1,00, com um máximo de $(18,8 \pm 0,9)$ % quando a concentração de extratante é 1000 mg kg⁻¹. Em pH = 3,00 e 5,00 foram obtidos valores de %E_{Co} maiores sendo o máximo de $(80,6 \pm 0,9)$ % para 1000 mg kg⁻¹ de 1N2N em pH = 3,00 e (99 ± 1) % para concentração de 800 mg kg⁻¹ de extratante em pH = 5,00.

A influência do pH sobre os percentuais de extração, tanto de níquel quanto de cobalto, se deve, entre outros fatores, ao fato das moléculas dos extratantes Cyanex 301 e 1N2N, estarem envolvidas em equilíbrios de protonação (ácido-base) fortemente dependentes do pH do meio. Em pH inferior ao pK_a do extratante, a concentração da espécie protonada da molécula (carga líquida neutra) é maior, e em pH superior ao pK_a predomina a espécie desprotonada (carga líquida negativa). As formas desprotonada e protonada presentes nestes equilíbrios estão representadas na Figura 2.7. Os valores de pK_a de Cyanex 301 e 1N2N são respectivamente, 2,61 e 7,42 [11,12].

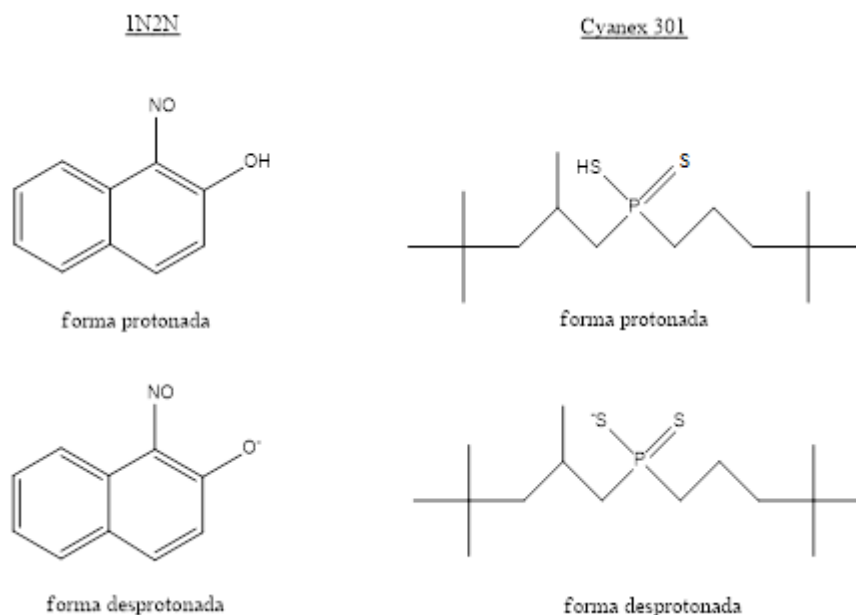


Figura 2.7. Estrutura molecular dos extratantes 1N2N e Cyanex 301 em suas formas protonada e desprotonada.

Desta forma, a eficiência da extração está associada à forma predominante (protonada ou desprotonada), pois cada uma dessas espécies forma complexos com Ni^{2+} e Co^{2+} com estabilidades diferentes. Os percentuais de extração de ambos os metais por Cyanex 301 são ligeiramente maiores, em $\text{pH} = 3,00$ e $\text{pH} = 5,00$, e menores em $\text{pH} = 1,00$, o que indica que tanto Ni quanto Co formam complexos um pouco mais estáveis com a forma desprotonada do Cyanex 301.

Em relação ao 1N2N, todos os experimentos foram realizados com pH inferior ao pK_a , portanto em todos os casos a espécie protonada do extratante predomina no sistema. Porém, a $\%E_{\text{Co}}$ foi consideravelmente maior em $\text{pH} = 5,00$ (o maior experimentado), onde a forma desprotonada está presente em maior concentração se comparado com $\text{pH} = 1$ e 3, o que indica maior estabilidade dos complexos de Co^{2+} com a espécie desprotonada do 1N2N. Essa estabilidade também pode estar relacionada com a carga líquida da molécula

de 1N2N, que é negativa quando perde o próton e, portanto, tem maior interação com o cátion metálico.

A influência do pH é constantemente avaliada nos estudos da extração de metais por meio de SAB. Esta geralmente é uma variável que influencia bastante a eficiência de extração do sistema como, por exemplo, na separação seletiva de cálcio na presença de magnésio e níquel, utilizando SAB contendo os extratantes 1N2N, Cyanex 272 e PAN [13]. Neste estudo foram analisados sistemas com pH = 1,00, 6,00 e 11,00 sendo observado que em meios mais alcalinos os percentuais de extração de cálcio são maiores, indo de cerca de 30 % em pH = 1,00 a mais de 90 % em pH = 11,00 [13].

2.4.5 Influência do eletrólito

O efeito do ânion do eletrólito formador do SAB também foi estudado. Além do sulfato de sódio, o citrato de sódio e tartarato de sódio também foram usados na composição de SAB para extração dos metais níquel e cobalto. Os percentuais de extração de Co (Figura 2.8a) e Ni (Figura 2.8b) para os três sistemas em pH = 5,00 são apresentados na Figura 2.8.

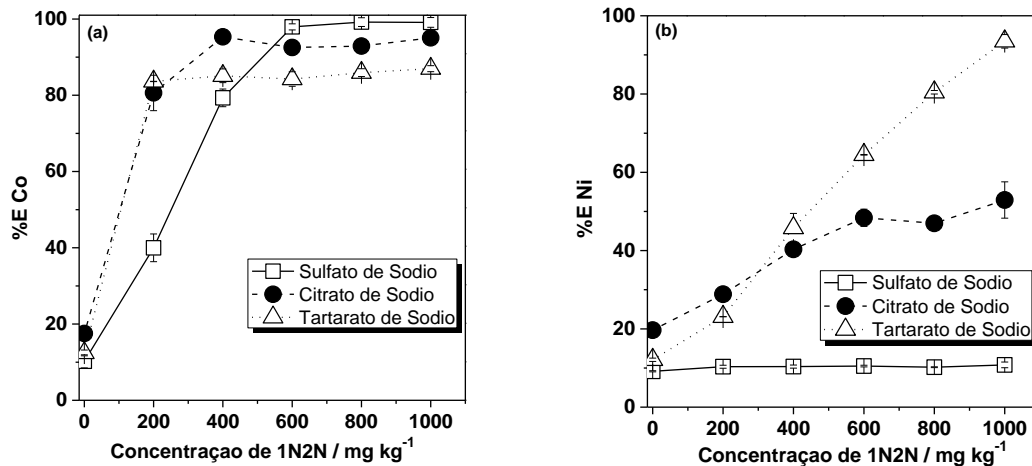


Figura 2.8. Percentuais de extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N em pH = 5,00, com SAB formados por L64 e sulfato de sódio (-□-), citrato de sódio (-●-) ou tartarato de sódio (-Δ-).

Em relação à extração de cobalto, os sistemas contendo citrato de sódio e tartarato de sódio são mais eficientes em concentrações menores de 1N2N, enquanto que para concentrações maiores de extratante observa-se maiores %E_{Co} no SAB formado com sulfato de sódio. De forma geral o sistema contendo Na₂SO₄ apresentou a maior eficácia de extração de Co (99 ± 1) % com 800 mg kg⁻¹ de 1N2N, enquanto os sistemas com C₆H₅Na₃O₇ e C₄H₄Na₂O₆ obtiveram, respectivamente, máximos de %E_{Co} de (95,3 ± 0,3) % para 400 mg kg⁻¹ de extratante e (87,0 ± 0,8) % com 1000 mg kg⁻¹ de 1N2N.

O eletrólito formador do SAB tem maior influência sobre o perfil da extração do níquel do que da do cobalto, como pode ser observado na Figura 2.8b. Os percentuais de extração de Ni foram crescentes na medida em que se aumentou a concentração de 1N2N para os sistemas formados por citrato e tartarato de sódio. Por outro lado, o SAB contendo sulfato de sódio manteve a %E_{Ni} próximo de 10 % em todos os valores de concentração de extratante avaliados. O sistema mais eficiente na extração de níquel foi aquele formado

por $C_4H_4Na_2O_6$ (93 ± 2) %, seguido pelo SAB contendo $C_6H_5Na_3O_7$ (53 ± 5) % e por fim Na_2SO_4 ($10,8 \pm 0,7$) %, todos para 1000 mg kg^{-1} de 1N2N.

A influência do eletrólito formador do SAB, sobre o comportamento de partição dos metais entre as fases superior e inferior do sistema, envolve vários fatores. A diferença de estabilidade entre os complexos metal-1N2N e metal-ânion, o deslocamento do equilíbrio de partição do complexo metal-1N2N, à medida que este é formado na FI, e a concentração de eletrólito, diferente em cada um dos três sistemas, são alguns dos fatores determinantes neste caso. Os resultados obtidos demonstram que, devido a estes fatores expostos e outros, a formação e partição do complexo Ni^{2+} -1N2N para a FS é maior quando o SAB é composto por tartarato de sódio e menor quando é composto por sulfato de sódio. Com relação aos cátions do cobalto observa-se o efeito contrário.

Em um estudo da literatura de separação de Co^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} por SAB, a influência do eletrólito formador (Li_2SO_4 e $Na_2C_4H_4O_6$) também foi relevante nos resultados obtidos [9]. Entretanto, no referido trabalho, as porcentagens de extração tanto de cobalto quanto de níquel foram altas, e com isso o fator de separação obtido ($\beta_{Co,Ni} = 826$) foi inferior ao alcançado no presente estudo ($\beta_{Co,Ni} = 4129$) [9].

2.4.6 Influência do copolímero

O copolímero formador do SAB também teve sua influência sobre a eficiência de extração estudada. Os copolímeros L64, L35 e F68 foram testados. Todos são copolímeros tribloco formados por óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) com fórmula molecular genérica $EO_m-PO_n-EO_m$, porém com balanço hidrofílico/hidrofóbico diferentes. Este balanço é relacionado, tanto à porcentagem de EO e PO (em massa) na molécula do polímero, quanto à massa molar média da macromolécula. Quanto maior a

%EO maior é o caráter hidrofílico do copolímero, e quanto menor sua massa molar também maior sua interação com as moléculas de água.

Dentre os três copolímeros analisados, L64 é o de menor %EO (40 %) e apresenta massa molar média de 2900 g mol^{-1} . O copolímero F68 é o de maior %EO (80 %), e também o de maior massa molar média (8400 g mol^{-1}). Por fim, o copolímero L35 é o de menor massa molar (1900 g mol^{-1}) e porcentagem de EO intermediária (50 %).

A influência do copolímero formador do SAB na extração de cátions metálicos se relaciona com a força da interação entre o copolímero e o complexo metal-extratante. O copolímero formador do SAB deve apresentar um certo caráter hidrofóbico, pois ele deve interagir bem com o complexo metal-1N2N (hidrofóbico), de forma a solubilizá-lo na FS do sistema. As Figuras 2.9a e 2.9b apresentam, respectivamente, os valores de %E_{Co} e %E_{Ni} para SAB formados pelos 3 copolímeros.

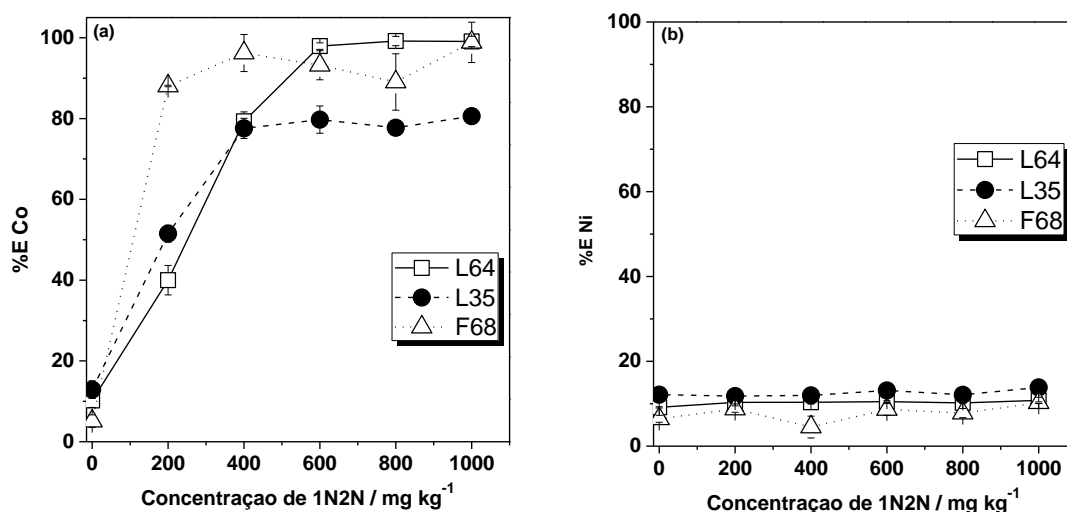


Figura 2.9. Eficiência da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N em pH = 5,00 na CLA 41,83 % (m/m) com SAB formados por L64 (-□-), L35 (-●-) e F68 (-Δ-) e Na₂SO₄.

Os copolímeros L64 e F68 foram os que apresentaram os maiores percentuais de extração de Co, principalmente em maiores concentrações de 1N2N. Os valores máximos de %E_{Co} foram, $(99 \pm 1) \%$ para L64, quando a concentração de extratante foi 800 mg kg^{-1} , e $(99 \pm 5) \%$ para F68, com 1000 mg kg^{-1} de 1N2N. O SAB com L35 foi o menos eficiente com máximo de $(80,6 \pm 0,9) \%$ de extração de cobalto com 1000 mg kg^{-1} de 1N2N.

Por outro lado, em relação à extração de níquel, o copolímero formador do SAB teve pouca influência, e nos 3 casos (L64, L35 e F68) os percentuais de extração do metal foram próximos de 10%. O maior valor de %E_{Ni} foi obtido para o SAB contendo L35 $(13,9 \pm 0,2) \%$, seguido por L64 $(10,8 \pm 0,7) \%$, e por fim F68 $(10,2 \pm 0,2) \%$ todos com concentração de 1N2N igual a 1000 mg kg^{-1} .

Os resultados de %E_{Co}, metal cuja extração o copolímero teve maior influência, mostram que as maiores percentagens de extração são para L64 e F68. O efeito do copolímero formador do SAB, na eficiência de extração, está relacionada com a solubilidade do complexo metal-1N2N na FS, que é rica em polímero. Quanto maior a solubilidade do complexo Co-1N2N, maior sua partição para a fase superior e, conseqüentemente, maior a %E_{Co}. A formação de micelas na FS do SAB, é o que permite a solubilidade de complexos hidrofóbicos nesta fase do sistema [14]. Tendo em vista que a %E_{Co} é maior para os copolímeros L64 e F68, conclui-se que o complexo Co-1N2N é mais solúvel na FS do SAB quando este é formado por estes dois copolímeros.

Leite e colaboradores, também avaliaram o efeito do copolímero formador do SAB na eficiência de extração de metais. Neste estudo, os autores avaliaram a performance de L64 e L35 na separação hidrometalúrgica de cobre e cobalto, em baterias

ión-Li. Os melhores resultados foram obtidos com L64, e um fator de separação de ($\beta_{Cu,Co}$) de 322, foi obtido em apenas uma etapa de extração [15].

2.4.7 Influência do CLA

O comprimento da linha de amarração (CLA) é a distância entre os pontos de mistura global e suas correspondentes composições das fases superior e inferior do SAB em um diagrama de fases. Este parâmetro expressa o quão diferentes são as propriedades termodinâmicas intensivas (as quais não dependem da massa das fases) na FS e FI e é dependente das frações, em % (m/m) do polímero e do eletrólito nas fases superior e inferior, respectivamente. A influência da CLA nas porcentagens de extração de cobalto e níquel foi avaliada, e os resultados são apresentados na Figura 2.10.

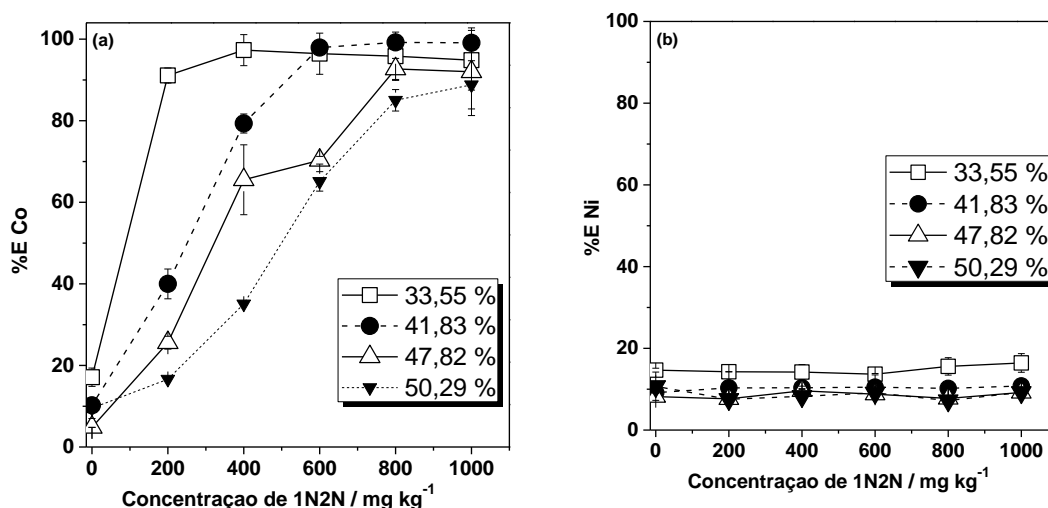


Figura 2.10. Eficácia da extração de Co (a) e Ni (b) em função da concentração de 1N2N no SAB L64+Na₂SO₄+H₂O pH = 5,00 na CLA 33,55 % (m/m) (-□-), 41,83 % (m/m) (-●-), 47,82 % (m/m) (-Δ-) e 50,29 % (m/m) (-▼-).

De acordo com a Figura 2.10a, as maiores porcentagens de extração de cobalto, de forma geral, são para menores valores de CLA. Os máximos de %E_{Co} para CLA de 33,55 % (m/m), 41,83 % (m/m), 47,82 % (m/m) e 50,29 % (m/m) são respectivamente:

(97 ± 4) % para 400 mg kg⁻¹ de 1N2N, (99 ± 1) % para 800 mg kg⁻¹ de 1N2N, (93 ± 3) % também para 800 mg kg⁻¹ e (89 ± 6) % para 1000 mg kg⁻¹ de 1N2N.

O comportamento de extração de níquel, por outro lado, revela uma menor influência do CLA sobre a extração desse metal. Os valores dos percentuais de extração, neste caso, são próximos entre si para os 4 CLA estudados (Figura 2.10b). Os máximos de %E_{Ni} para CLA 33,55 % (m/m), 41,83 % (m/m), 47,82 % (m/m) e 50,29 % (m/m) são respectivamente: (16 ± 2) % para 1000 mg kg⁻¹ de 1N2N, (10,8 ± 0,7) % também para 1000 mg kg⁻¹ de 1N2N, (9,6 ± 0,5) % para 400 mg kg⁻¹ e (10,7 ± 0,5) % para 0 mg kg⁻¹ de 1N2N.

Nos resultados apresentados até aqui, as %E_{Co} são, no geral, muito altas. Fato este que evidencia uma grande afinidade do complexo cobalto-1N2N com a FS do SAB. Esta alta interação com a FS é um dos motivos pelo qual a influência do CLA é pouco evidente para o cobalto. Essa afinidade com a FS faz com que, tanto em CLA maiores quanto menores, as %E_{Co} permaneçam altas. Por outro lado, no caso do níquel, ou a afinidade do complexo níquel-1N2N com a FS é muito baixa, ou a extensão da formação do complexo é pequena. Um destes motivos explica o fato de que, em todos os CLA testados, as %E_{Ni} foram baixas e com valores bem próximos. Como consequência, a influência do CLA também não é muito evidente para o níquel.

Diante dos resultados apresentados na Figura 2.10 conclui-se que a melhor condição de separação entre Ni e Co no SAB formado por L64+Na₂SO₄+H₂O em pH = 5,00 é no CLA de 41,83 % (m/m). Quanto maior o valor de CLA, maiores são as diferenças entre as propriedades intensivas das fases superior e inferior do SAB [16]. Por esta razão, há a tendência de haver uma melhor partição dos complexos extratante-metal para a FS, em sistemas com maior CLA. Porém, a análise da Figura 2.10 demonstra uma

tendência oposta. Esta observação pode estar relacionada à excessiva viscosidade das fases superiores dos SAB com maiores valores de CLA. O fato da FS dos sistemas com CLA acima 41,83 % (m/m) ser extremamente viscosa prejudica a partição dos complexos metal-1N2N.

Em um estudo de extração de cobre por SAB, o CLA teve grande influência na eficiência de extração seletiva do metal [17]. O percentual de extração de Cu foi de cerca de 30 %, no menor valor de CLA testado, a aproximadamente 100 % em CLA maiores [17].

2.4.8 Variação de massa

Um estudo sobre a influência da razão entre as massas de fase superior e inferior na extração dos metais Ni e Co foi realizado. Este estudo foi feito para o sistema formado por L64+Na₂SO₄+H₂O com 800 mg kg⁻¹ de 1N2N em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m). Além dos tubos com 2g de FS e FI, foram preparados também tubos com 4g de FS e 2g de FI (razão 2:1) e com 2g de FS e 4g de FI (razão 1:2). Os resultados obtidos estão representados na Tabela 2.4. Observa-se que o fator de separação é cerca de dez vezes maior quando a razão entre as massas de FS e FI é 1:1, tanto em relação ao experimento cuja razão é 2:1, quanto para o caso em que a razão é 1:2. Desta forma conclui-se que a melhor condição é aquela em que as massas das duas fases (superior e inferior) são iguais.

Tabela 2.4. Fator de separação ($\beta_{Co,Ni}$) obtido para SAB L64+Na₂SO₄+H₂O com 800 mg kg⁻¹ de 1N2N em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m) para diferentes frações de FS e FI.

FS:FI	%E _{Co}	%E _{Ni}	$\beta_{Co,Ni}$
2:1	96 ± 4	19,20 ± 0,07	112
1:1	99 ± 1	10,2 ± 0,1	1074
1:2	84,3 ± 0,2	5,1 ± 0,3	100

O efeito das massas diferentes entre as duas fases do SAB, está relacionado a um compromisso entre dois fatores. Massas maiores de FS proporcionam maior eficiência de extração, tanto de cobalto quanto de níquel. Isto se deve à maior quantidade de sítios ativos capazes de solubilizar, tanto os complexos metálicos hidrofóbicos de cobalto quanto de níquel. Como a %E aumenta para ambos os metais, o fator de separação pode diminuir para sistemas com massa de FS maior que a massa de FI (razão 2:1, por exemplo).

Por outro lado, quando a massa de FS é inferior à massa de FI, as porcentagens de extração diminuíram, tanto para Co quanto para Ni, como pode ser visto na Tabela 2.4 (razão FS:FI de 1:2). O motivo dessa redução nas %E é que, com menor massa de FS, há menos sítios de solubilização ativos para ambos os metais. Dependendo de quanto for a diminuição da %E para cada um dos metais, o fator de separação pode diminuir para sistemas com massa de FS menor que massa de FI (razão 1:2 por exemplo). Desta forma, conclui-se que a situação de melhor resultado no compromisso entre os dois fatores discutidos, é aquela em que as massas das duas fases são iguais (1:1), como pode ser visto na Tabela 2.4.

Diferentes proporções entre as massas das fases superior e inferior também foram avaliadas na extração de cobre e cálcio por SAB [13,17]. Em ambos os estudos, os sistemas com massas iguais de fase superior e inferior apresentaram os melhores resultados. No caso do cobre, os fatores de separação ($\beta_{Cu,Co}$) variaram de 322 (razão FS:FI igual a 1:1) a 0,25 (razão FS:FI igual a 3:1). Em relação ao cálcio os resultados foram medidos em %E_{Ca} e variaram de 100 % (razão FS:FI igual a 1:1) a 55 % (razão FS:FI igual a 1:4)

2.4.9 Diluição do licor

A influência do fator de diluição do licor também foi estudada. Este estudo foi feito para um SAB formado por L64+Na₂SO₄+H₂O com 800 mg kg⁻¹ de 1N2N em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m). Foram avaliados fatores de diluição de 5, 10, 20, 35 e 50 vezes cujos resultados são apresentados na Figura 2.11.

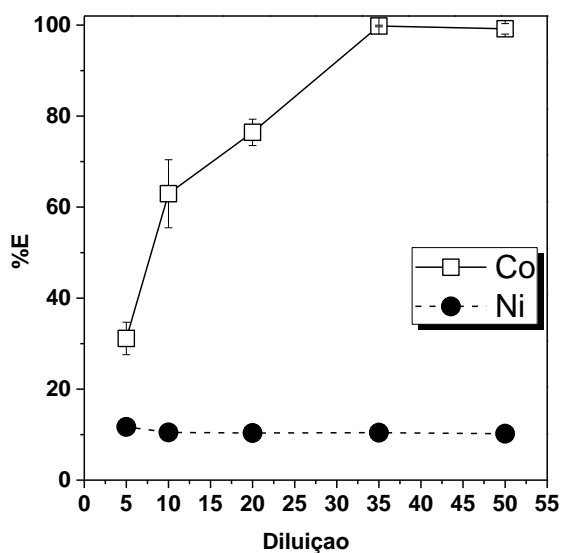


Figura 2.11. Influência do fator de diluição sobre a eficiência de extração de Co (-□-) e Ni (-●-) para o sistema L64+Na₂SO₄+H₂O com 800 mg kg⁻¹ de 1N2N em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m).

O estudo da influência da diluição do licor é especialmente importante para a aplicação do processo de extração em larga escala. Altos fatores de diluição implicam em altos gastos com recipientes de grande volume para a execução da extração em maior escala, além de aumentar muito o consumo de água. Por esta razão, foram realizados experimentos de extração com diferentes fatores de diluição, como apresentado na Figura 2.11.

Fatores de diluição inferiores a 35 acarretam em percentuais de extração de cobalto inferiores a 80 %. Diluições de 35 e 50 vezes são ideais, pois nestas condições a

$\%E_{Co}$ é superior a 99 %, sendo que o maior percentual, $(99,8 \pm 0,2) \%$, foi obtido para o fator de diluição de 35, e proporcionou uma boa separação entre os metais ($\beta_{Co,Ni} = 4129$). Este é um fator de separação elevado uma vez que, de acordo com a literatura, valores acima de 10^3 são considerados satisfatórios [18]. Por exemplo, no estudo desenvolvido por Rodrigues e colaboradores, foi alcançado um fator de separação aproximadamente cinco vezes menor ($\beta_{Co,Ni} = 826$) entre cobalto e níquel [9].

As porcentagens maiores para a extração de cobalto com fatores de diluição maiores, são associadas à complexidade do SAB. Em um sistema mais diluído, há menor competição entre cátions metálicos pela complexação com o extratante, além de menor influência do eletrólito na partição dos metais para a FS. O fator de diluição também afeta diretamente, a razão entre números de mols de extrator e metal ($n_{1N2N:nCo}$). Quanto mais diluído o licor, maior a proporção, em mols, de 1N2N em relação a Co^{2+} . No estudo realizado, a razão $n_{1N2N:nCo}$ variou de 4,5 (fator de diluição 5) a 45,4 (fator de diluição 50), sendo que $\beta_{Co,Ni}$, foi maior para $n_{1N2N:nCo}$ de 31,7 (fator de diluição 35).

Observa-se também que o fator de diluição não tem grande influência na extração de níquel. Este fato é interessante do ponto de vista da separação entre os metais, pois pode-se variar a diluição para alterar a $\%E_{Co}$ sem alterar consideravelmente a $\%E_{Ni}$.

Neste ponto, um estudo de escalonamento se torna necessário em etapas futuras do projeto para avaliar qual é a situação de melhor custo benefício, ponderando eficiência de extração e dimensionamento de uma planta hidrometalúrgica, para assim definir assertivamente o melhor fator de diluição para se trabalhar.

2.4.10 Extração Sucessiva

Com o objetivo de aumentar o fator de separação entre os metais níquel e cobalto, foram realizados experimentos de extração sucessiva. Estes experimentos consistem no recolhimento da FS do tubo após uma etapa de extração, e uso dessa fase para montagem de outro tubo com uma nova FI pura. Como o níquel tem mais afinidade pela fase inferior do SAB, a cada nova extração ele é reextraído para a nova FI, e com isso $\beta_{\text{Co,Ni}}$ fica maior. Esse procedimento foi repetido três vezes. Os fatores de separação obtidos em função da etapa de extração se encontram na Figura 2.12.

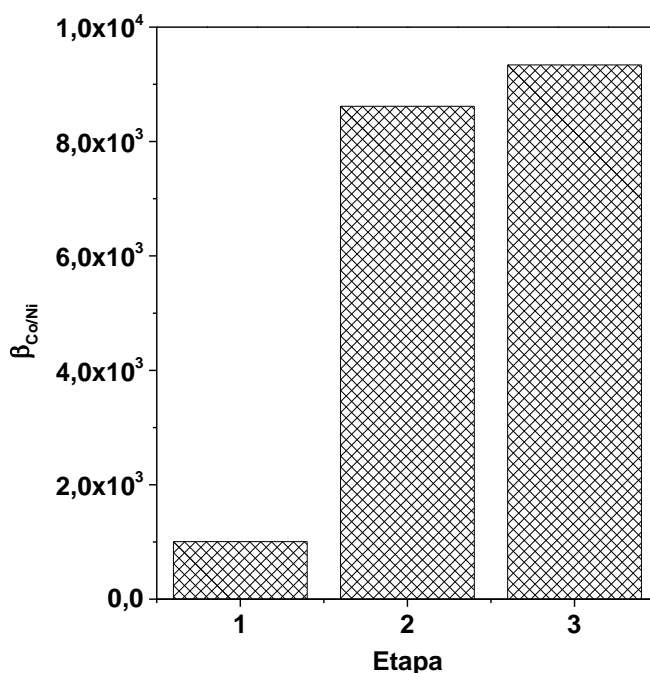


Figura 2.12. Aumento do fator de separação ($\beta_{\text{Co,Ni}}$) após 3 etapas sucessivas de extração no sistema L64+Na₂SO₄+H₂O com 800 mg kg⁻¹ de 1N2N, em pH = 5,00 e CLA 41,83 % (m/m).

Os resultados demonstram que $\beta_{\text{Co,Ni}}$ de fato aumenta com as extrações sucessivas alcançando o valor de 9339 após 3 etapas de extração. Ao serem realizadas etapas sucessivas de extração, parte do níquel que foi particionado para a FS na primeira etapa (em torno de 10 %), retorna à FI do SAB. Isto ocorre devido à baixa tendência de partição

do níquel para a FS deste SAB, como é observado ao longo de todos os resultados de %E_{Ni}, os quais são baixos neste SAB. O mesmo não acontece com o cobalto. Desta forma, as menores porcentagens de extração de níquel nas etapas sequenciais, proporcionam maiores fatores de separação entre os metais.

Etapas sucessivas de extração também foram empregadas na extração de cobre, por meio de SAB, com a finalidade de aumentar o fator de separação entre Cu e Co [17]. O fator de separação aumentou mais de 1600 vezes após cinco etapas sucessivas de extração [17].

2.4.11 Estudo de Stripping

O *stripping* é a etapa do processo hidrometalúrgico, onde o complexo metálico, formado pelo agente extrator e o metal extraído, é quebrado, e o cátion metálico é disponibilizado na forma livre para que possa ser recuperado, usualmente por uma etapa de eletrodeposição [19]. De forma geral, o *stripping* é realizado pela variação de pH do meio, sendo o mais comum, a adição de ácidos minerais para reduzir drasticamente o pH. A variação de pH, altera o estado de protonação da molécula do extrator e, com isso, pode promover a quebra da ligação metal-extratante.

Um extenso estudo de *stripping* foi realizado para o complexo Co-1N2N. Inicialmente, foram feitos testes preliminares, onde o agente de *stripping* (HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₂O₂, H₂SO₄/H₂O₂ e NaBH₄) foi adicionado à uma solução de Co-1N2N, de composição igual à FS do SAB com as condições ótimas de extração de cobalto. O complexo Co-1N2N é de cor avermelhada, e possui um máximo de absorção molecular no UV/Vis, em 379 nm. Portanto, para avaliar a quebra deste complexo, foram feitas análises de UV/Vis, antes e após a adição de diversos agentes de *stripping*. A absorção

relativa (A_{Rel}), que é calculada de acordo com a equação (2.8), foi considerada como critério para avaliar quebra com complexo Co-1N2N.

$$A_{Rel} = \frac{A_{Final}}{A_{Inicial}} \quad (2.8)$$

Onde, A_{Final} e $A_{Inicial}$ são, respectivamente, as absorvâncias depois e antes da adição do agente de *stripping*. Os resultados obtidos nestes testes preliminares são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Resultados dos testes preliminares de *stripping*.

Agente de <i>Stripping</i>	Concentração / mol L ⁻¹	Absorção relativa (A_{Rel})
HNO ₃	7,0	0,57
HCl	6,0	0,41
H ₂ SO ₄	9,0	0,72
H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂	2,0 / 0,50	0,25
H ₂ O ₂	4,5	0,64
NaBH ₄	0,075	0,17

Os resultados da Tabela 2.5 demonstram que os agentes mais eficientes na quebra do complexo Co-1N2N, são H₂SO₄/H₂O₂ e NaBH₄. Porém, em processos hidrometalúrgicos, a etapa de *stripping* envolve, não só a quebra da ligação metal-extrator, mas também a reextração do cátion metálico para uma nova FI do sistema. Portanto, para verificar se houve a partição dos cátions de cobalto para a FI, foram necessários ensaios completos de *stripping*. Estes experimentos foram realizados para H₂SO₄/H₂O₂ e NaBH₄ e estão descritos no item 2.3.8.

Nos tubos com NaBH₄, não foi observado sinal de cobalto na FI. Este resultado indica que o NaBH₄ promoveu a quebra do complexo Co-1N2N, porém não foi observada partição de cátions cobalto para a FI do sistema. Por outro lado, nos tubos onde foi adicionado H₂SO₄/H₂O₂, foi obtido um percentual de *stripping* (%S) de 26,4 % de cobalto

re-extraído para a FI. Com o objetivo de aumentar o %S, foram realizadas 3 etapas sucessivas de *stripping*, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.13.

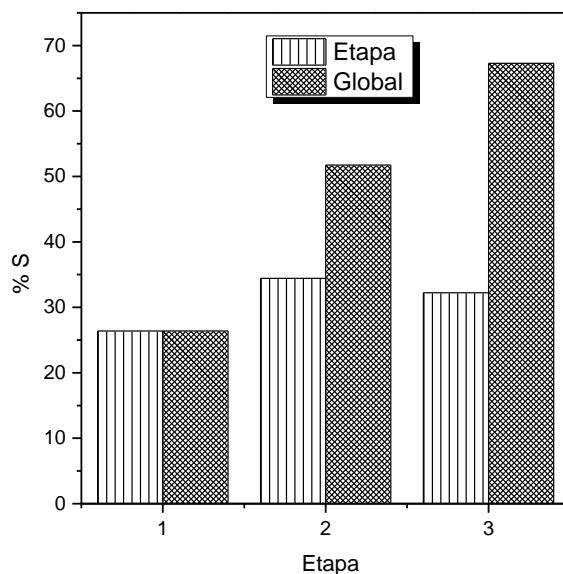


Figura 2.13. Porcentagem de *stripping* de cobalto com adição de H_2SO_4/H_2O_2 em três etapas sucessivas.

Observa-se que as etapas sucessivas, efetivamente, aumentaram o %S, sendo que após a terceira etapa foi obtido 67,3 % de re-extração de cobalto. Este estudo, revelou a grande dificuldade da quebra do complexo Co-1N2N e a re-extração do metal para a FI do SAB. Na maioria dos estudos de *stripping*, a adição de ácidos ou bases minerais são suficientes [16,20], mas no caso do complexo Co-1N2N esta estratégia se mostrou ineficiente, e foi necessário o uso de substâncias que normalmente não são usadas nesta etapa do processo ($NaBH_4$ e H_2O_2).

Tanto o $NaBH_4$ quanto H_2SO_4/H_2O_2 , se mostraram eficientes na quebra do complexo Co-1N2N, pois ambos apresentaram baixa A_{Rel} nos estudos com UV/Vis (Tabela 2.5). Porém, pelos ensaios com análise por F AAS observou-se que, apenas nos experimentos com H_2SO_4/H_2O_2 , o cobalto foi detectado na FI do SAB, com porcentagem de *stripping* (%S) superior a 60 % após três etapas sucessivas.

2.5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos permitem concluir que, a separação de cobalto e níquel a partir do licor obtido de resíduo de baterias NiMH, empregando sistema aquoso bifásico foi eficiente. Com isso é possível afirmar que os objetivos deste trabalho foram alcançados. Utilizando-se o SAB formado por $L64+Na_2SO_4+H_2O$ em $pH = 5,00$ e usando 1N2N como extratante, foi obtida uma extração de cobalto superior a 99 % e fator de separação de 9339 nas melhores condições de CLA, proporção mássica e diluição do licor.

No estudo de otimização de variáveis, a natureza do extratante se mostrou preponderante na eficiência da separação de cobalto e níquel, sendo o 1N2N o melhor extrator. Na extração com 1N2N, as variáveis que mais afetaram a extração de Co foi o pH e a diluição do licor. No estudo da influência do pH, a $\%E_{Co}$ variou de 19 % a 99 % em $pH = 1,00$ e $pH = 5,00$, respectivamente. Por outro lado, em diferentes diluições do licor, a $\%E_{Co}$ variou de 31 % a 100 % com fatores de diluição de 5 e 35 vezes, respectivamente. Em relação à extração de níquel, a variável de maior influência é o eletrólito formador do SAB, sendo que a $\%E_{Ni}$ variou de 11 % a 93 % para Na_2SO_4 e $C_4H_4Na_2O_6$, respectivamente.

Da mesma forma, como essa técnica se mostrou eficaz na extração seletiva de cobalto, ela também pode ser utilizada na subsequente extração de outros metais presentes no licor de NiMH. Para tanto é necessário encontrar o extratante, a composição do SAB e as condições termodinâmicas ideais. Outras perspectivas de trabalhos futuros são: o emprego de SAB para extrações de outros metais em outras matrizes de lixo eletrônico, que não NiMH e a avaliação do reuso do copolímero e do extratante por meio de um sistema em fluxo.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.D. Rodrigues, M.D.C.H. Da Silva, L.H.M. da Silva, L.D.S. Teixeira, V.M. de Andrade, 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, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 1894–1898.
- [2] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64+organic salt+water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 9–15.
- [3] M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, J.A. Júnior, R.O. Guimarães, J.P. Martins, Liquid-Liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 2260–2264.
- [4] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.D.C.H. Da Silva, L.H.M. da Silva, P. da R. Patrício, J.S. dos R. Coimbra, L.A. Minim, Liquid–Liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2891–2894.
- [5] K. Larsson, C. Ekberg, A. Ødegaard-Jensen, Dissolution and characterization of HEV NiMH batteries, *Waste Manag.* 33 (2013) 689–698.
- [6] L.E.O.C. Rodrigues, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 3735–3741.
- [7] <https://www.lme.com/> London Metal Exchange, 2017, (accessed December 06, 2018).
- [8] L. Meites, *Handbook of analytical chemistry*, First, McGraw-Hill, Inc., New York, 1963.
- [9] G.D. Rodrigues, L.R. De Lemos, L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium, *J. Chromatogr. A.* 1279 (2013) 13–19.
- [10] G. Riess, Micellization of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1107–1170.
- [11] S. Bajue, P. Dasgupta, G.C. Lalor, H. Robotham, Acid dissociation and nickel-complex formation constants of some nitrosonaphtholsulphonate ligands, *Polyhedron.* 8 (1989) 473–477.

- [12] S.A. Olushola, A.A. Folahan, A.B. Alafara, J.X. Bhekumusa, S.F. Olalekan, Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction, *Int. J. Phys. Sci.* 8 (2013) 89–97.
- [13] L.H. Santos, P.L.G. Carvalho, G.D. Rodrigues, M.B. Mansur, Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS), *Hydrometallurgy*. 156 (2015) 259–263.
- [14] P. Alexandridis, T. Alan Hatton, Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 96 (1995) 1–46.
- [15] D. da S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 327–334.
- [16] D. da S. Leite, Separação hidrometalúrgica de cobre e cobalto provenientes de baterias íon-lítio empregando sistemas aquosos bifásicos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- [17] D. da S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems, *Hydrometallurgy*. 169 (2017) 245–252.
- [18] L.R. de Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 209–214.
- [19] J. Jandová, H. Vu, P. Dvořák, Treatment of sulphate leach liquors to recover cobalt from waste dusts generated by the glass industry, *Hydrometallurgy*. 77 (2005) 67–73.
- [20] W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 346–352.

**CAPÍTULO 3 – APLICAÇÃO DE NOVO
SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO NA EXTRAÇÃO
DE ANALITOS ESTRATÉGICOS**



3.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O glicerol é o principal subproduto da produção do biodiesel. Com a demanda crescente de biocombustíveis, o volume de glicerina gerado como subproduto, tem sido cada vez maior. O glicerol proveniente da síntese de biodiesel, contém grande quantidade de impurezas, o que dificulta muito, ou até mesmo impossibilita, seu uso para as principais aplicações da glicerina [1]. Por estes motivos, o mercado está saturado e é incapaz de absorver todo o glicerol proveniente do biodiesel [1]. Esta breve descrição do problema do acúmulo de glicerina proveniente da produção de biodiesel, justifica a relevância e necessidade de pesquisas científicas que desenvolvam novas aplicações para este passivo ambiental. Uma estratégia neste sentido, é a síntese de um polímero a base de glicerol e seu uso em SAB na extração de analitos de interesse econômico e ambiental.

3.2. OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

Sintetizar um polímero, a partir de reação de glicerol com ácido succínico, e verificar a aplicabilidade do polímero sintetizado em um novo SAB.

3.2.2 Objetivos específicos

- Síntese, a partir da reação de polimerização de glicerol com ácido succínico, de um polímero com viscosidade adequada para aplicação em SAB.
- Obtenção do diagrama de fases para o SAB formado pelo polímero sintetizado e o eletrólito sulfato de sódio.
- Avaliação da eficiência do SAB formado pelo polímero sintetizado e Na_2SO_4 , na extração dos metais cádmio e ouro, e dos corantes azul de metileno (AM), vermelho reativo (VR) e verde brilhante (VB).

3.3. EXPERIMENTAL

3.3.1 Instrumentação

Todos os experimentos foram feitos com água destilada. O pH foi medido usando o pHmêtro (HI 2221, Hanna Instruments, Brasil). As massas de todos os reagentes, soluções e tubos contendo SAB, foram obtidas em uma balança (AUY 220, Shimadzu, Brasil) cuja precisão é de $\pm 0,0001$ g. Os tubos foram centrifugados em uma centrífuga (Excelsa II modelo 206-BL, Fanem, Brasil) e deixados em banho ultratermostatizado (MA 184, marconi, Brasil). A quantificação dos metais foi feita em um espectrômetro de absorção atômica por chamas (F AAS) VARIAN AA240 (Austrália), e os parâmetros instrumentais são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros instrumentais das determinações, de cádmio e ouro, por F AAS.

Metal	Oxidante / Combustível	Fluxo de ar / $L \text{ min}^{-1}$	Fluxo de acetileno / $L \text{ min}^{-1}$	Corrente da lâmpada / mA	Comprimento de onda / nm	Largura de fenda / nm
Cádmio	ar / acetileno	13,50	2,00	6,0	228,8	0,5
Ouro	ar / acetileno	13,50	2,00	10,0	242,8	1,0

Os sinais analíticos dos corantes foram obtidos por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Visível (EAM UV/Vis), em um espectrofotômetro UV/Vis (U-2010, Hitachi), e em cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. Na obtenção do diagrama de fases, a determinação do teor de sal foi feita por F AAS e a massa de água foi obtida por gravimetria de volatilização, à 60°C (Estufa Roni Alzi RA-80).

3.3.2 Reagentes

Na síntese do polímero, utilizou-se glicerina ($C_3H_8O_3$, MM = 92,09 $g \text{ mol}^{-1}$), adquirido de Synth (São Paulo, Brasil), e ácido succínico ($C_4H_6O_4$, MM = 118,09 $g \text{ mol}^{-1}$), adquirido junto a NEON (São Paulo, Brasil). Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , MM = 98,06 $g \text{ mol}^{-1}$) foi adquirido de FMaia (São Paulo, Brasil). Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , MM

= 142,04 g mol⁻¹) e cloreto de potássio (KCl, MM = 74,55 g mol⁻¹), foram adquiridos junto a Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Iodeto de potássio (KI, MM = 166,00 g mol⁻¹) foi adquirido de Química Moderna (São Paulo, Brasil). Os corantes, verde brilhante (VB), azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR), foram adquiridos da empresa Quimisa S/A. Todos os reagentes utilizados são de pureza analítica e não foi feito nenhum tratamento de pureza.

3.3.3 Polimerização da glicerina

As condições experimentais das reações de polimerização do glicerol, foram definidas em parceria com o Grupo de Tecnologias Ambientais (GRUTAM), do Departamento de Química da UFMG [2]. As reações de síntese do polímero a base de glicerol, foram feitas em uma chapa de aquecimento sob agitação magnética (VELP científica). Foram adicionados, aproximadamente, 27,60g (0,3 mol) de glicerol e 35,43g (0,3mol) de ácido succínico em um béquer de 150 mL. Em seguida, foram adicionadas duas gotas de ácido sulfúrico concentrado, e o béquer foi colocado na chapa sob aquecimento e agitação magnética. O aquecimento foi controlado, de tal forma que a temperatura alcançasse, 130°C com 60 minutos de reação. Neste momento, o conjunto foi retirado da chapa de aquecimento e agitação. O polímero sintetizado será denominado PGI.

3.3.4 Titulação turbidimétrica

Na construção de um diagrama de fases de SAB é necessário que se realize previamente uma titulação turbidimétrica, cujo o objetivo é mapear de forma semi-quantitativa a linha binodal do diagrama de fases. Para a realização da titulação turbidimétrica, primeiro foi pesado um tubo de ensaio com solução concentrada de

polímero PGI 19 % (m/m). Este tubo foi mantido em banho ultratermostatizado a 25°C, enquanto alíquotas de 20 µL de solução concentrada de Na₂SO₄ 24 % (m/m) foram adicionadas a ele. Essas alíquotas foram adicionadas até que se observasse a turvação do sistema. Neste momento, são adicionados 100 µL de água, e o sistema volta a ficar límpido (ausência de turvação). Este processo é repetido diversas vezes, até se obter um número suficiente de pontos (com composições conhecidas de polímero, água e sal) próximos da região da linha binodal. Estes pontos formam uma linha denominada pseudo-binodal, onde o termo “pseudo” se deve ao fato de que a curva é obtida por medidas realizadas fora do equilíbrio termodinâmico. As concentrações de polímero e sal em cada ponto de turvação, são obtidas de acordo com as equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$CP = \frac{(m_{PI} \times C_{PI})}{(m_{PI} + (N_S \times M_{MedS}) + (N_{AD} \times M_{MedA}))} \quad (3.1)$$

$$CS = \frac{(N_S \times M_{MedS} \times C_{SI})}{(m_{PI} + (N_S \times M_{MedS}) + (N_{AD} \times M_{MedA}))} \quad (3.2)$$

onde, CP e CS são as composições de polímero e sal, respectivamente, em cada turvação, m_{PI} é a massa de polímero inicial, C_{PI} e C_{SI} as concentrações iniciais de polímero e sal, respectivamente, N_S o número de adições de sal, M_{MedS} a massa média dos 10 µL da solução de sal, N_{AD} o número de adições de água deionizada durante da titulação turbidimétrica e M_{MedA} massa média dos 100 µL de água deionizada.

3.3.5 Determinação da composição das fases

Com os dados obtidos na titulação turbidimétrica, é possível conhecer as composições globais do sistema, nas quais ele é bifásico. Com base nesse conhecimento, foram definidos seis pontos de composição global correspondentes à região bifásica, e foram preparados tubos de centrífuga de 15 mL com essas composições. Estes tubos

foram preparados pela adição de massas apropriadas de água deionizada, PGI e solução aquosa de Na_2SO_4 . Os tubos foram agitados em Vortex por 3 minutos, e em seguida foram deixados em banho ultratermostático (25°C), até alcançarem o equilíbrio termodinâmico, caracterizado por ausência de turbidez nas fases.

Neste momento, alíquotas das duas fases do sistema foram coletadas utilizando seringas. Para a quantificação do sal, em ambas as fases, as alíquotas foram adequadamente diluídas, e as concentrações do cátion do sal formador do SAB (Na^+), foram obtidas por análise em F AAS. Por outro lado, o teor de água nas duas fases, foi obtido por gravimetria de volatilização. Nesta etapa, foi pesado 0,5g de cada fase em um pote de massa conhecida, e deixado em estufa (60°C por 4 dias), até que a massa total do sistema se estabilizasse. Por fim, o teor do polímero foi determinado por balanço de massas, de acordo com outros trabalhos reportados na literatura [3,4].

3.3.6 Preparo dos SAB para estudo de extração de metais

Dois metais, um de interesse econômico (ouro) e outro de interesse ambiental (cádmio), foram escolhidos como analitos para ensaios de extração, utilizando SAB formado por PGI e um Na_2SO_4 . A extração de Au e Cd por SAB já foi estudada previamente, e as condições experimentais otimizadas foram obtidas [5,6]. O conhecimento prévio do comportamento de extração desses metais em SAB, foi o motivo pelo qual eles foram escolhidos.

Os tubos de SAB foram preparados pela mistura de 2,0000 g de soluções estoque de fase polimérica e 2,0000 g de fase salina. As soluções estoque das fases poliméricas, foram preparadas pela dissolução de PGI e extratante KI, (extração de Cd), ou KCl (extração de Au), em água ultrapura. As concentrações finais dos componentes, nas

soluções estoque, são: PGI (80 % (m/m)), I^- (88,83 g kg⁻¹) e Cl^- (8,08 g kg⁻¹). As soluções estoque de fase salina foram preparadas pela dissolução do eletrólito Na₂SO₄ e padrão de metal (Cd ou Au) em água ultrapura. As concentrações finais, nas soluções estoque, foram: Na₂SO₄ (27,72 % (m/m)), Cd (22,48 mg kg⁻¹) e Au (150 mg kg⁻¹).

O pH da água usada para preparar as soluções estoque, de ambas as fases, foi regulado para 3,00 pela adição de H₂SO₄. Os padrões de metal utilizados foram soluções aquosas acidificadas de AuCl₃ e CdCl₂, ambos com 1000 mg L⁻¹ em HNO₃. Para cada concentração de extratante testada, foram preparados tubos em triplicata, sendo dois tubos contendo o metal (Cd ou Au) e um tubo sem analito (branco). Os valores de concentrações dos metais e extratantes escolhidos, bem como o pH do meio, estão de acordo com as condições ótimas de extração, de Au e Cd por SAB, reportados na literatura [5,6]

Após a adição das massas, das fases polimérica e salina, aos tubos de ensaio, estes foram agitados manualmente por 3 minutos, e em seguida centrifugados a 2500 rpm (1090 x g) por 20 minutos. Depois os tubos foram deixados em banho ultratermostatizado a 25°C por 24 horas. Em seguida, foram retirados do banho e foi recolhido aproximadamente 1,00 g de FS, com ajuda de uma seringa, à qual foi adequadamente diluída, e as concentrações dos metais Cd e Au foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (F AAS). As etapas dos ensaios de extração de metais, estão esquematizadas na Figura 3.1.

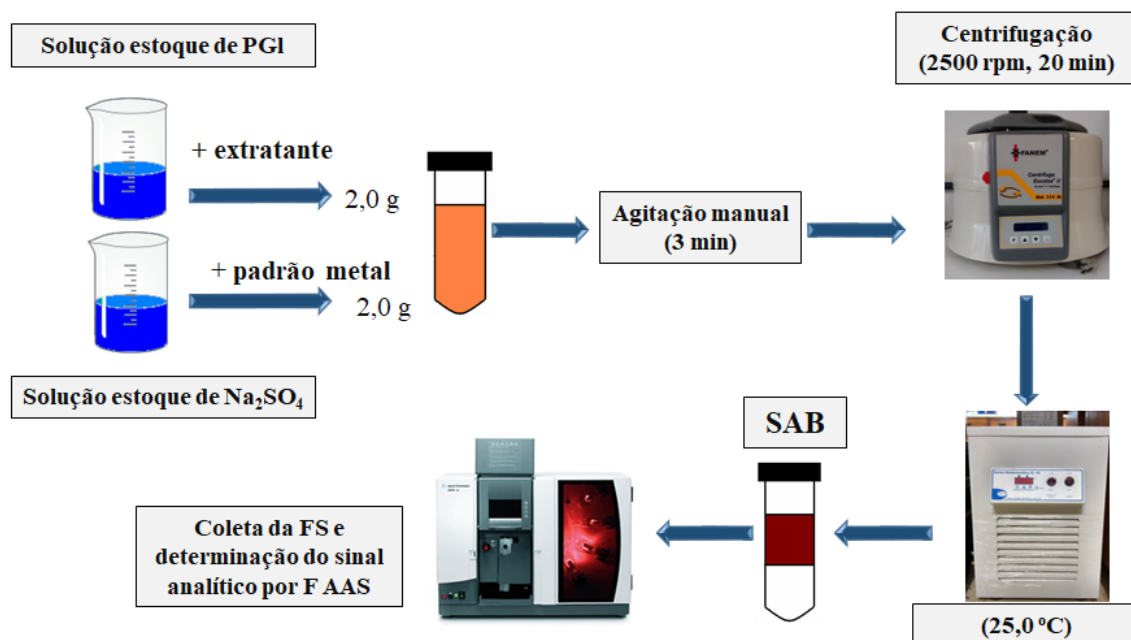


Figura 3.1. Procedimentos experimentais para os ensaios de extração de metais.

3.3.7 Preparo dos SAB para estudo de partição de corantes

Com o intuito de averiguar a potencialidade do SAB formado por PGI e sulfato de sódio, na extração de um composto não metálico, foram realizados estudos de partição de corantes. As substâncias escolhidas foram: azul de metileno (AM), vermelho reativo (VR) e verde brilhante (VB). Um estudo da partição de AM, VR e VB, em SAB composto por polímero e sal, foi realizado, e todos os compostos foram particionados com sucesso [7]. O conhecimento prévio do comportamento de partição desses corantes em SAB, é a razão pela qual eles foram escolhidos.

Para o estudo da partição de corantes, foram preparados tubos contendo SAB estoque, pela mistura de 15g de soluções estoque de polímero e de sal, ambas sem analito, em tubos de centrífuga de 50 mL. A composição da solução polimérica é: 80 % (m/m) de PGI, e 20 % (m/m) de água deionizada. A solução salina é composta de: 72, 28 % (m/m) de água deionizada e 27,72% de Na₂SO₄. O pH da água usada para preparar ambas as

soluções, foi ajustado para 1,00 (partição de AM) ou 6,00 (partição de VR e VB) pela adição de H₂SO₄. Os tubos contendo SAB estoque, foram agitados manualmente por 3 minutos, centrifugados por 20 minutos a 2500 rpm (1090 x g), e por fim deixados em banho ultratermostatizado a 25°C até que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. O equilíbrio termodinâmico é alcançado no momento em que ambas as fases do SAB estão límpidas, ou seja, com ausência de turbidez.

A fase superior desse tubo contendo SAB estoque, foi utilizada como solvente na preparação das soluções estoque de corantes. As concentrações de corantes nessas soluções, foram definidas de acordo com estudo prévio de partição desses analitos em SAB, obtido da literatura, e são apresentadas na Tabela 3.2 [8].

Tabela 3.2. Concentrações dos corantes AM, VR e VB nas soluções estoques e no SAB estudado.

Corante	Solução estoque / mg kg ⁻¹	SAB / mg kg ⁻¹
Azul de Metileno (AM)	317	158,5
Vermelho Reativo (VR)	9380	4690
Verde Brilhante (VB)	24000	12000

Para os estudos de partição dos corantes, foram preparados outros tubos contendo SAB. Desta vez os tubos foram preparados pela mistura de 2,0000 g de FI (sem analito) coletada do SAB estoque (tubo preparado anteriormente), e 2,0000 g de solução estoque de corante, de acordo com a Figura 3.2. Estes tubos, onde ocorreu a partição dos corantes, foram agitados manualmente por 3 minutos, sendo, em seguida, centrifugados 2500 rpm (1090 x g) por 20 minutos. Posteriormente, os tubos foram deixados em banho ultratermostatizado a 25°C por 24 horas, e foi verificado que as fases estavam em equilíbrio termodinâmico e os corantes particionaram preferencialmente para a FS. Em seguida, os tubos foram retirados do banho e recolhidas alíquotas de ambas as fases, as quais foram diluídas adequadamente de acordo com os fatores de diluição apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Fatores de diluição das amostras de fase superior e inferior analisadas por EAM UV/Vis.

Corante	Fator de diluição	
	FS	FI
Azul de Metileno	55	1
Vermelho Reativo	1000	5
Verde Brilhante	1000	1

Após a diluição, foram obtidos espectros de absorção molecular UV/Vis no intervalo de 400 a 800 nm de comprimento de onda de ambas as fases, a fim de se verificar a presença dos analitos tanto na FI quanto na FS. Os valores de absorbância, no comprimento de onda de máxima absorção de cada corante, foram utilizados para os cálculos de coeficiente de partição (K). A Figura 3.2 apresenta, de forma esquemática, todas as etapas dos procedimentos experimentais dos ensaios de partição dos corantes.

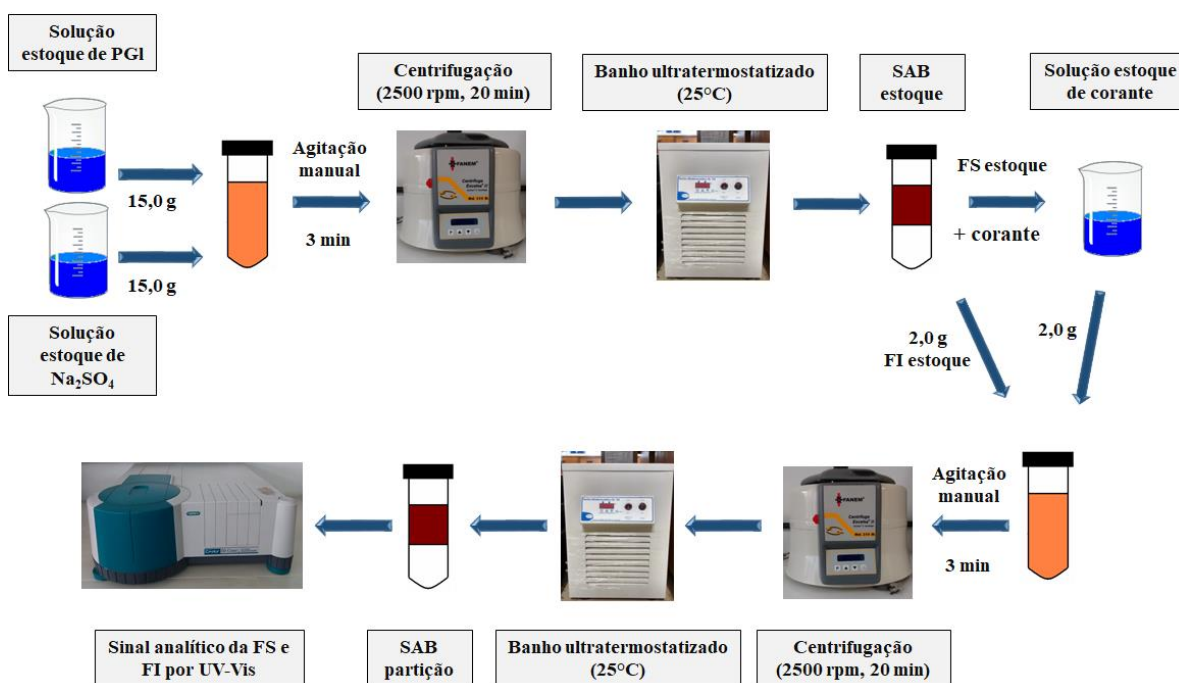


Figura 3.2. Procedimentos experimentais para os ensaios de partição de corantes.

3.3.8 Avaliação da eficiência de extração

A partir dos sinais analíticos, obtidos nas análises de F AAS e EAM UV/Vis, foram calculados dois parâmetros experimentais, coeficiente de partição (K) e porcentagem de extração (%E). A eficiência do SAB, formado por PGI e Na₂SO₄, na partição dos metais cádmio e ouro, e dos corantes AM, VR e VB, será avaliada por meio da análise desses dois parâmetros.

O coeficiente de partição, é obtido pela razão entre as concentrações do analito nas fases, superior e inferior, de acordo com a equação 3.3

$$K = \frac{[\text{analito}]^{FS}}{[\text{analito}]^{FI}} \quad (3.3)$$

Onde, [analito]^{FS} e [analito]^{FI}, são as concentrações do analito nas fases superior e inferior, respectivamente. De acordo com a Lei de Lambert-Beer, a absorvância de um determinado analito, em um dado comprimento de onda, é diretamente proporcional à sua concentração. Por este motivo, o K também pode ser calculado por meio dos sinais analíticos, de acordo com a equação 3.4.

$$K = \frac{Abs^{FS}}{Abs^{FI}} \quad (3.4)$$

Sendo, Abs^{FS} a absorvância do analito na fase superior, e Abs^{FI}, a absorvância do analito na fase inferior do sistema. A porcentagem de extração, por outro lado, e a relação entre as quantidades de matéria do analito, na fase superior e no SAB todo, de acordo com a equação 3.5

$$\%E = \frac{N_{\text{analito}}^{FS}}{N_{\text{analito}}^{SAB}} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde, $N_{analito}^{FS}$ e $N_{analito}^{SAB}$, são as quantidades de matéria, em mol, do analito na fase superior, e global no SAB, respectivamente.

Nos ensaios com cádmio e ouro, as concentrações dos metais na FS e no SAB foram obtidas. A partir desses dados, foi calculada a concentração na FI, o K e a %E. Por outro lado, no caso dos corantes, foram obtidos apenas os sinais de absorbância (EAM UV/Vis), das fases superior e inferior. Por esta razão, o único parâmetro experimental calculado nesse caso foi o K.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Diagrama de fases de novo SAB

Uma forma muito comum de descrever novos sistemas aquosos bifásicos é por meio de diagrama de fases. Para o SAB formado por PGI+Na₂SO₄+H₂O a 25°C, foram obtidas seis linhas de amarração, que podem ser observadas no diagrama da Figura 3.3.

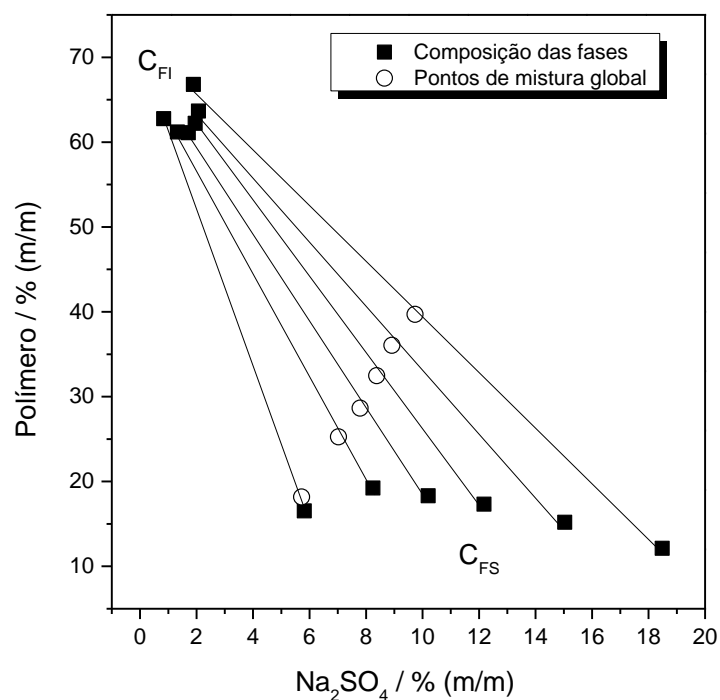


Figura 3.3. Diagrama de fases, com seis linhas de amarração, para o SAB composto por PGI+Na₂SO₄+H₂O a 25°C.

Em um sistema formado por três componentes, a separação de fases depende da exclusão mútua entre eles, no caso o polímero e o sal. A medida que as concentrações de PGI e Na₂SO₄ aumentam, a exclusão entre eles fica maior, até o ponto em que são formadas as fases superior e inferior do SAB. Desta forma, sistemas com teores mais elevados de polímero e eletrólito, apresentam maior diferença entre FS e FI, e a CLA também é maior [9].

Observando-se os pontos de composição da fase inferior (C_{FI}) e superior (C_{FS}), é notável a diferença de dispersão entre eles. Os pontos de C_{FI} estão bem próximos, e possuem concentração de PGI variando de 61,11 % (m/m) a 66,80 % (m/m) e teores de Na₂SO₄ de 0,84 % (m/m) a 2,07 % (m/m). Os pontos de C_{FS} estão mais espaçados no diagrama, sendo que a concentração de polímero varia de 12,12 % (m/m) a 19,22 % (m/m) enquanto os teores de sal vão de 5,81 % (m/m) a 18,49 % (m/m). As composições (% (m/m)), global e de cada um dos componentes do SAB, são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Composições, em % (m/m), de polímero e sal nos seis CLA do SAB formado por PGI e sulfato de sódio.

SAB	Global		Fase Superior		Fase Inferior		CLA
	PGI	Na ₂ SO ₄	PGI	Na ₂ SO ₄	PGI	Na ₂ SO ₄	
PGI+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	28,64	7,79	18,31	10,20	61,11	1,71	59,95
	32,48	8,38	17,33	12,18	62,21	1,95	60,48
	25,27	7,03	19,22	8,25	61,20	1,33	60,87
	36,05	8,92	15,20	15,03	63,66	2,07	61,59
	18,17	5,72	16,53	5,81	62,77	0,84	62,85
	39,71	9,73	12,12	18,49	66,80	1,89	65,22

Uma observação importante é que, diferente da maioria dos SAB formados por polímero e sal, o sistema composto por PGI+Na₂SO₄+H₂O possui FS rica em eletrólito, e FI rica em polímero, o que se configura uma “inversão” de fases. Diferentemente do esperado, a fase polimérica desse SAB é mais densa que a fase salina, devido à forma como as moléculas de PGI se organizam no sistema. Para compreender melhor as razões

desse fato, são necessários conhecimentos tais como: estrutura molecular do polímero, massa molar média e conformação das macromoléculas em cada uma das fases do SAB. O estudo de sistemas aquosos bifásicos formados por PGI ainda é muito incipiente, e a caracterização do polímero não foi feita até o momento. Estudos de variação de temperatura e SAB formado por outros eletrólitos ainda estão sendo feitos. A falta desses conhecimentos, impossibilita a compreensão dessa “inversão” das fases salina e polimérica.

3.4.2 Estudo da extração de metais

Nos experimentos de extração de metais, foram preparados tubos contendo SAB sem e com extratante, sendo KI (350 mmol kg⁻¹ no SAB) para cádmio, e KCl (120 mmol kg⁻¹ no SAB) para ouro. As concentrações dos extratores foram definidas, de acordo com resultados de estudos prévios de extração de cádmio e ouro [5,6]. Os resultados de K e %E, para os dois metais, são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros experimentais (K e %E) obtidos nos ensaios de extração de cádmio e ouro.

Metal	Coeficiente de partição (K)		Porcentagem de extração (%E)	
	Sem extratante	Com extratante	Sem extratante	Com extratante
Cádmio	0,02	7	1,6	87,6
Ouro	18	30	94,8	95,7

A análise da Tabela 3.5, revela que, para o cádmio, a presença de KI altera o padrão de partição do metal no SAB. Na ausência do extratante, o cádmio se concentra na fase inferior do sistema (rica em polímero), com uma concentração sessenta vezes maior que na FS (rica em sal), e porcentagem de extração para FS de 1,64 %. Por outro lado, quando KI é adicionado ao sistema, o metal é extraído para a fase superior (87,6 %), com K igual a 7 (o que significa que sua concentração na FS é 7 vezes maior que na FI).

Estes resultados demonstram que, nas condições descritas no ítem 3.3.6, o cádmio está em alguma forma (complexado ou livre), que interage mais favoravelmente com a FI do sistema, que é rica em PGI. Com a adição de KI, em elevada quantidade, a formação de complexos Cd-I é favorecida, como descrito na literatura [6], e de acordo com a equação 3.6.



O cádmio forma complexos com iodeto até o número de coordenação quatro ($1 \leq x \leq 4$). Quanto maior a concentração de I⁻, maior o número de coordenação dos complexos. De acordo com os resultados, a presença de iodeto no SAB, leva à formação de complexos CdI_x^(2-x), os quais possuem baixa afinidade pela fase do sistema rica em PGI (FI).

Lacerda e colaboradores, estudaram a extração de Cd utilizando SAB formado pelo copolímero L35 e pelo eletrólito Li₂SO₄. Neste estudo, a %E_{Ni}, obtida nas condições otimizadas, foi de 99,2 % com 50 mmol kg⁻¹ de iodeto[6]. Este é um percentual maior que o obtido pelo SAB formado por PGI (87,6 %) com 350 mmol kg⁻¹ de I⁻. Porém, é necessário considerar que ainda não foi realizado um estudo de otimização da extração de Cd, utilizando o SAB reportado nesta tese.

Por outro lado, no caso do ouro, a presença do extratante não alterou significativamente o padrão de partição do metal no SAB. Tanto na presença quanto na ausência de KCl, o ouro é extraído para a FS com 94,8 % de extração e K = 18 (sem extratante), e 95,7 % de extração e K = 30 (com extratante). A formação de complexos Au-Cl é bem conhecida, e o ânion cloreto é descrito na literatura como um extratante para

cátion Au(III) [5,10]. A adição de quantidades elevadas de cloreto, favorece a formação dos complexos Au-Cl.

Bulgariu e Bulgariu reportaram a extração de Au(III) em SAB composto por PEG1500+(NH₄)₂SO₄+H₂O, utilizando cloreto como extratante. Os autores concluíram que, com a adição de Cl⁻, inclusive em quantidades inferiores a 230 mmol kg⁻¹, o ouro é extraído para a FS como AuCl₄⁻ [10]. Considerando que, na presença de KCl, o metal se encontra preferencialmente na forma de AuCl₄⁻, pode-se concluir que esse complexo tem mais afinidade pela fase rica em sal que pela fase rica em PGI.

A extração de Au utilizando SAB formado por PGI (95,68 %) na presença de Cl⁻ (120 mmol kg⁻¹), é menor que os percentuais obtidos em outros SAB formado por PEG (100 % de extração com 5 mmol kg⁻¹ de Cl⁻) [10] e L64 (100 % de extração com 120 mmol kg⁻¹ de Cl⁻) [5]. Assim como no caso de Cd, é importante lembrar que a extração de Au por SAB contendo PGI, ainda não passou por otimização das condições experimentais.

Os resultados obtidos nos ensaios com extração de metais, demonstram que o SAB formado por PGI+Na₂SO₄+H₂O tem potencial para ser aplicado em extração e separação de metais. O mesmo SAB, na ausência de extratante, extraiu cádmio para a FI (rica em polímero) e ouro para a FS (rica em sal).

3.4.3 Estudo da partição de corantes

O SAB formado por PGI+Na₂SO₄+H₂O também foi empregado em ensaios de partição de três corantes: Azul de metileno (AM), Vermelho Reativo (VR) e Verde brilhante (VB). Em cada um dos casos foi calculado o coeficiente de partição (K), e os resultados obtidos foram plotados no gráfico da Figura 3.4.

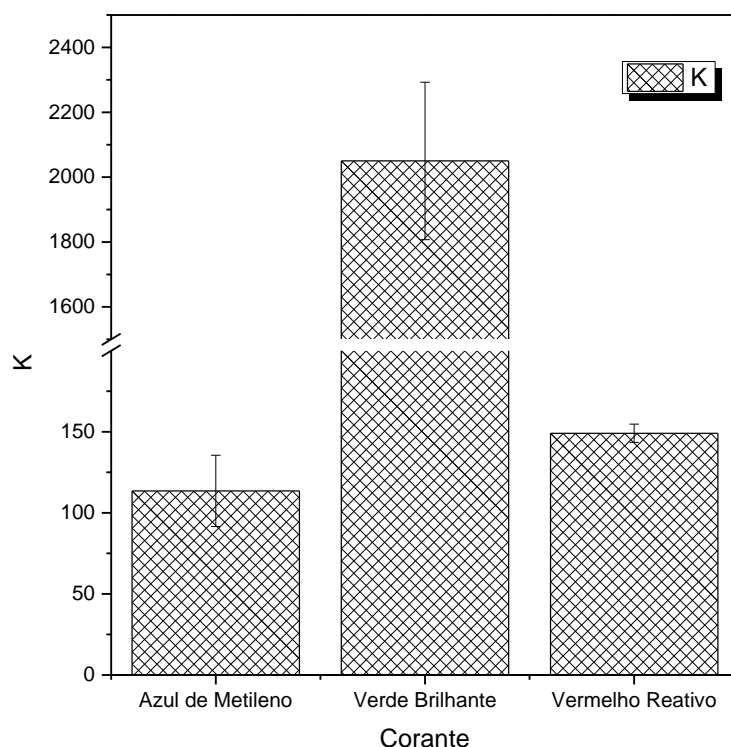


Figura 3.4. Coeficientes de partição obtidos nos ensaios com os corantes azul de metileno, verde brilhante e vermelho reativo.

Dos três corantes, VB é o que apresentou maior K (2050), seguido por VR (149) e por fim AM (114). Em todos os casos, as moléculas dos corantes se concentraram na fase superior do SAB (rica em sal). De acordo com esses resultados, nas condições descritas no item 3.3.7, a interação entre as moléculas dos corantes e do polímero é, termodinamicamente menos favorável, que a interação entre as moléculas dos corantes e os outros componentes do SAB (água e sal).

Os coeficientes de partição apresentados no parágrafo acima, são inferiores aos obtidos em estudo prévio, publicado na literatura, de partição dos mesmos corantes em SAB [7]. No estudo conduzido por Borges e colaboradores foram alcançados valores de k iguais a 41000 (VB), 37500 (VR) e 560 (AM), utilizando os polímeros PEO 400 e PEO 1500. É importante lembrar que não foi feito um estudo de otimização para a partição

desses corantes em SAB formado por PGI, e por isso, valores de K maiores devem provavelmente ser obtidos com esse estudo.

A partição dos corantes para a FS do sistema, com altos valores de K, indica um potencial do uso desse SAB para a separação de AM, VR, e VB em matrizes contendo outros analitos. Neste caso, é necessário conhecer substâncias que tenham maior afinidade pela FI do mesmo SAB. Para tanto, a caracterização de PGI precisa ser feita. Conhecendo-se informações, tais como, estrutura molecular e massa molar média do polímero, é possível entender melhor as interações entre as moléculas de PGI e os analitos. Desta forma, se torna possível propor o estudo de partição de compostos com maior afinidade pela fase polimérica do SAB.

3.5. CONCLUSÃO

O estudo apresentado neste capítulo, amplia as aplicações para o uso da glicerina residual proveniente da produção de biodiesel. O glicerol foi usado como base para a síntese de um polímero, o qual foi capaz de formar um sistema aquoso bifásico com Na_2SO_4 . Este trabalho abre uma nova vertente na busca por SAB mais sustentáveis, uma vez que reaproveita um resíduo industrial (glicerol) para a composição de novos sistemas aquosos bifásicos. Este SAB foi aplicado na extração de dois metais e partição de três corantes. Os resultados obtidos, demonstraram o potencial desse SAB para a partição destes dois tipos de analitos. No caso dos metais, o sistema também apresenta potencial para a separação de cádmio e ouro, e extração de Cd para a fase polimérica do SAB, sem adição de extratante.

Os estudos da potencialidade desse novo SAB, na partição de analitos de interesse ambiental e econômico, são ainda incipientes. Foram testadas apenas cinco substâncias,

em uma única condição. Espera-se que os valores de K e %E sejam maiores, caso seja feito um estudo de otimização para cada um desses analitos. Outras perspectivas de trabalho futuro são: (i) obtenção de novos diagramas de fases com PGI e outros sais, ou até mesmo outros polímeros, (ii) estudo da partição, extração ou separação de outros analitos pelo SAB PGI+Na₂SO₄+H₂O, (iii) uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel para a síntese de PGI e (iv) síntese de outros polímeros a base de glicerol, com outros ácidos dicarboxílicos que não o ácido succínico, e aplicação em novos SAB.

3.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R.S. Pinheiro, M.O. Batalha, A. da Silva César, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88 (2018) 109–122.
- [2] M.D.A. Medeiros, T.M. Cançado, C.M.M. Leite, R.M. Lago, Combined processes of glycerol polymerization/carbonization/activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 1654–1660.
- [3] J.P. Martins, C. de P. Carvalho, L.H.M. Da Silva, J.S. dos R. Coimbra, M. do C.H. da Silva, G.D. Rodrigues, L.A. Minim, Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 238–241.
- [4] M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, J.A. Júnior, R.O. Guimarães, J.P. Martins, Liquid-Liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , or MgSO_4 , *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 2260–2264.
- [5] G.D. Rodrigues, Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para determinação e separação de metais, Universidade Federal de Viçosa, 2012.
- [6] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. da Silva, M. do C.H. da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, *J. Power Sources.* 193 (2009) 908–913.
- [7] G.A. Borges, L.P. Silva, J.A. Penido, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater, *J. Environ. Manage.* 183 (2016) 196–203.
- [8] G.A. Borges, Desenvolvimento de um método de extração ambientalmente seguro para a remoção de corantes têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [9] L.R. de Lemos, J.I.B. Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D. Ferreira, L.H.M. Da Silva, M. do C.H. Da Silva, R. Moreira, R.M.M. de Carvalho, Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by L35 and salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 1193–1199.
- [10] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 620–625.

ANEXOS

Fluxograma proposto para uma hipotética rota hidrometalúrgica de recuperação de cobalto a partir de baterias NiMH

