

DANILLO SILVA ZACCHÉ

**SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS REDUTORES: CARACTERÍSTICAS E
APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Zacché, Danilo Silva, 1995-
Z13s Sistemas aquosos bifásicos redutores : características e
2021 aplicações / Danilo Silva Zacché. – Viçosa, MG, 2021.
 79 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Extração (Química).
3. Lixiviados. 4. Sustentabilidade. 5. Cobalto. 6. Ouro.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.3422

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fatima Alves CRB6/2578

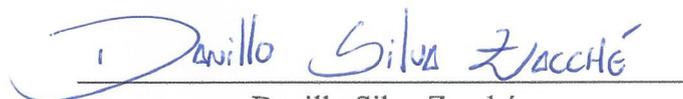
DANILLO SILVA ZACCHÉ

**SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS REDUTORES: CARACTERÍSTICAS E
APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de julho de 2021.

Assentimento:



Danillo Silva Zacché

Autor



Maria do Carmo Hespanhol

Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que durante toda minha vida nunca me abandonou. Pai, obrigado pela força, coragem e sabedoria que tem me dado durante toda a vida!! A Glória é toda sua!!

Agradeço à minha família. Obrigado por serem sempre o meu apoio, a minha base e o meu pilar. Obrigado também por nunca deixar que eu me sentisse inferior a ninguém e por sempre sonhar os meus sonhos junto comigo. Amo vocês.

Agradeço à Myla, minha companheira da vida. Obrigado por estar ao meu lado, pelo apoio incondicional, pela motivação e por sempre acreditar no meu potencial até mesmo em momentos em que eu mesmo não mais acreditava. Te amo, você é tudo.

Agradeço à professora Maria do Carmo Hespanhol pela orientação, pela confiança e pelos conhecimentos compartilhados durante essa caminhada. Professora, obrigado!! Tenho pela senhora uma enorme admiração e respeito. Com a senhora pude aprender e crescer muito.

Agradeço ao Ueslei, meu parceiro das madrugadas no laboratório e amigo. Valeu papito, você é fera!!

Agradeço à Francielle pelos ensinamentos e treinamentos no início do mestrado e pela amizade. Valeu, Fran!! Foi um prazer ter trabalhado com você!!

Agradeço à Jamille, Thaís, Mayara, Débora, Adriane, Daliane, Kaíque e Leonardo. Obrigado pelos momentos de descontração e pelo companheirismo. Torço pelo sucesso de vocês.

Agradeço a todos os professores que convivi neste período, colegas de outros laboratórios e a todos os funcionários e servidores que contribuem para o funcionamento diário do Departamento de Química. Obrigado!!

À Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química e Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela infraestrutura.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/134409/2019-1) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/FCT), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

RESUMO

ZACCHÉ, Danillo Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2021. **Sistemas aquosos bifásicos: características e aplicações**. Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

O sistema aquoso bifásico (SAB) é uma excelente ferramenta para a separação, purificação e pré-concentração podendo ser empregado nos mais diversos tipos de compostos. Essa capacidade de conseguir ser aplicado aos mais diversos analitos surge das propriedades de formação e da composição de tais sistemas. A obtenção de um SAB pode se dar, por exemplo, através da mistura de uma macromolécula e um eletrólito, dois eletrólitos distintos, um eletrólito e um álcool, duas macromoléculas distintas entre outras e em determinadas condições termodinâmicas. Com isso, as propriedades do sistema podem ser modificadas pela escolha ideal do par de espécies químicas que irá constituir-lo. Esse poder de manipulação das propriedades de um sistema é fundamental para o tipo de analito que se deseja separar utilizando os sistemas aquosos bifásicos. Por isso é cada vez mais importante a descoberta de novos SABs e o estudo de suas propriedades através da obtenção dos dados de equilíbrio, uma vez que isso possibilitará a aplicação destes sistemas a uma faixa cada vez maior de compostos. Pesando nisso, este trabalho propôs o estudo das características e aplicações de novos sistemas aquosos bifásicos compostos pelo copolímero L64, (tiosulfato, sulfito e ditionito) de sódio e água. Dados de equilíbrio em três temperaturas (278,2; 288,2; 298,2 K) foram obtidos para estes sistemas totalizando 34 linhas de amarração ao final do trabalho. Além disso, a validade dos dados experimentais foi confirmada pelos modelos lineares de Othmer-Tobias e Bancroft-Hubbard com $RMSD < 3,9\%$ e a exatidão dos dados foi confirmada através da aplicação do modelo NRTL aos dados de equilíbrio obtidos com $RMSD_{Global}$ de 1,94%. Finalmente, um estudo de aplicação destes sistemas na recuperação de cobalto a partir de uma amostra real de lixiviado de baterias níquel metal hidreto foi realizado alcançando resultados animadores através do uso da técnica de extração líquido-líquido aplicada de maneira sucessiva e do complexante 1-nitroso-2-naftol. Os resultados mostraram que o cobalto foi totalmente extraído para a fase polimérica e fatores separação (β) maiores que 297 ao final das três etapas de extração foram obtidos.

Palavras-chave: Cobalto. Lixiviado de bateria níquel metal hidreto. Extração líquido-líquido. Sustentabilidade. Ouro. Dados de equilíbrio.

ABSTRACT

ZACCHÉ, Danillo Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2021. **Reducers aqueous two-phase systems: characteristics and applications.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol.

Aqueous two-phase system (ATPS) is an excellent tool for separation, purification and pre-concentration, and can be used in the most diverse types of compounds. This ability to be able to be applied to the most diverse analytes arises from the formation properties and composition of such systems. An ATPS can be obtained, for example, by mixing a macromolecule and an electrolyte, two different electrolytes, an electrolyte and an alcohol, two different macromolecules among others and under certain thermodynamic conditions. Thus, the properties of the system can be modified by choosing the ideal pair of chemical species that will constitute it. This power to manipulate the properties of a system is essential for the type of analyte that is to be separated using aqueous two-phase systems. Therefore, it is increasingly important to discover new ATPS and study their properties by obtaining equilibrium data, since this will enable the application of these systems to an increasing range of compounds. With this in mind, this work proposed the study of the characteristics and applications of new aqueous two-phase systems composed of the L64 copolymer (thiosulfate, sulfite and dithionite) of sodium and water. Equilibrium data at three temperatures (278.2; 288.2; 298.2 K) were obtained for these systems, resulting in 34 tie lines at the end of the work. Furthermore, the validity of the experimental data was confirmed by the linear models of Othmer-Tobias and Bancroft-Hubbard with $\text{RMSD} < 3.9\%$ and the accuracy of the data was confirmed by applying the NRTL model to the equilibrium data obtained with $\text{RMSD}_{\text{Global}}$ of 1.94%. Finally, a study of the application of these systems in the recovery of cobalt from a real sample of nickel metal hydride battery leachate was carried out, achieving encouraging results through the use of the liquid-liquid extraction technique applied in three steps and the 1-nitroso-2-naphthol complexant. The results showed that cobalt was fully extracted into the polymeric phase and separation factors (β) greater than 297 at the end of the three extraction steps were obtained.

Keywords: Cobalt. Nickel metal hydride battery leachate. Liquid-liquid extraction. Sustainability. Gold. Equilibrium data.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Forma geral de um diagrama de fases para sistemas aquosos bifásicos.	14
Figura 1.2. A linha de amarração como hipotenusa de um triângulo retângulo.	15
Figura 1.3. Representação da formação do pseudopolicátion.	17
Figura 1.4. Fórmula estrutural genérica para um copolímero tribloco composto por unidades PEO e PPO. Adaptada de De Freitas et al. (2020) [37].	18
Figura 1.5. Representação esquemática da estrutura micelar de um copolímero em solução aquosa.	19
Figura 2.1. Efeito da temperatura nos diagramas de fases para os sistemas: a) L64 + tiosulfato de sódio + água (□, 288,15 K; ■, 298,15 K), b) L64 + sulfito de sódio + água (○, 288,15 K; ●, 298,15 K) e c) L64 + ditionito de sódio + água (Δ, 288,15 K; ▲, 298,15 K).	34
Figura 2.2. Influência do ânion no diagrama de fases para o L64 e o cátion sódio, a 298,15 K (■, tiosulfato; ●, sulfito; ▲, ditionito).	36
Figura 2.3. Teste de adição de uma solução de ouro concentrada no sistema L64 + Tiosulfato de sódio + água no CLA 37,21 %(m/m).	41
Figura 3.1. Histórico da produção primária mundial de cobalto e a evolução do preço de mercado deste metal na última década levando em consideração a moeda nacional e as principais moedas mundiais. Os valores de cada moeda foram corrigidos de acordo com o preço médio anual da mesma (dados compilados de Kelly et al. [10], USGS,xxxx [11]).	52
Figura 3.2. Aparato para lixiviação em refluxo do pó negro obtido das baterias NiMH.	56
Figura 3.3. Teste preliminar para a extração de cobalto feito com o sistema L64 + (tiosulfato, sulfito e ditionito) de sódio + água com adições progressivas de solução aquosa de cobalto no CLA próximo a 45% (m/m).	61
Figura 3.4. Diluição do lixiviado de bateria NiMH para a formação do sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado diluído no CLA próximo a 37 % (m/m).	61
Figura 3.5. Sistemas formados por L64 + (tiosulfato, sulfito e ditionito) de sódio + lixiviado de bateria NiMH com CLA de 45,84, 45,21 e 44,33 % (m/m), respectivamente.	63
Figura 3.6. Porcentagem de extração em função da quantidade de 1N2N adicionado aos sistemas de L64 + (tiosulfato ou ditionito) de sódio + lixiviado no CLA próximo a 45 % (m/m).	64

Figura 3.7. Comparação entre os sistemas aquosos bifásicos compostos pelo eletrólito formador tiosulfato de sódio e ditionito de sódio e as adições de complexante analisadas neste estudo.	65
Figura 3.8. Sistema composto por L64 + Tiosulfato de sódio + lixiviado com adição de 1N2N em proporção molar 10:1 para cobalto.	67
Figura 3.9. Espectros de absorção molecular na região do UV-VIS do composto 1-Nitroso-2-Naftol puro (A) Obtido neste estudo (B) Obtido nos Estudos de Shar & Soombro [38].	68
Figura 3.10. Espectros de absorção molecular na região do UV-VIS do complexo Tris(1-nitroso-2-naftol)Cobalto (C) Obtido neste estudo (D) Obtido nos Estudos de Shar & Soombro [38].....	69
Figura 3.11. Porcentagem de extração de cobalto no sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado em função da composição do SAB e quantidade de 1N2N adicionada.	70
Figura 3.12. Porcentagem de extração dos metais concomitantes no sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado no CLA 37,21%(m/m) e razão molar 1N2N/Co = 10.....	71
Figura 3.13. Processo de extração sequencial em três etapas para a purificação do cobalto. ..	72
Figura 3.14. Fator de separação ($\beta_{Co,metais}$) de cada etapa de extração no sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado no CLA 37,21% (m/m) e razão molar 1N2N/Co = 10.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Nome, fórmula molecular, número CAS, fornecedor e pureza dos reagentes químicos.	28
Tabela 2.2. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w1) + tiosulfato de sódio (w2) + água (w3) a (278,2 a 298,2) K.....	31
Tabela 2.3. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w1) + ditionito de sódio (w2) + Água (w3) a (288,2 a 298,2) K.....	31
Tabela 2.4. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w1) + sulfito de sódio (w2) + água (w3) a (278,2 a 298,2) K.....	32
Tabela 2.5. Coeficiente angular das linhas de amarração (STL) para os SABs L64 + (Tiosulfato, Sulfito e Ditionito) de sódio + Água.	35
Tabela 2.6. Valores das constantes para os modelos de Othmer-Tobias e Bancroft-Hubard, raiz do desvio quadrado médio e coeficientes de determinação.....	38
Tabela 2.7. Parâmetros NRTL estimados.....	40
Tabela 2.8. Desvio padrão entre os dados calculados pelo modelo e os obtidos experimentalmente.....	40
Tabela 3.1. Nome, fórmula molecular, número CAS, fornecedor e pureza dos reagentes químicos.	54
Tabela 3.2. Condições experimentais do FAAS para a quantificação dos metais.	55
Tabela 3.3. Condições experimentais do MP-AES para a quantificação dos metais.	55
Tabela 3.4. Composição dos sistemas estudados na separação de cobalto à 298,2 K.....	57
Tabela 3.5. Concentração dos metais de interesse no lixiviado de bateria NiMH	62

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- %Água – Porcentagem de água
- %E – Porcentagem de extração
- %Pol – Porcentagem de polímero
- %Sal – Porcentagem de sal
- 1N2N – 1-Nitroso-2-Naftol
- BH – Bancroft-Hubbard
- CD_m – Coeficiente de Distribuição de um metal
- CLA – Comprimento da linha de amarração
- DMG – Dimetilglioxima
- Eq. - Equação
- FAAS – Flame Atomic Absorption Spectroscopy
- FI – Fase inferior
- FS – Fase superior
- HR – Nome representativo para 1N2N
- LA – Linha de amarração
- MP-AES – Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer
- NiMH – Bateria Níquel-Metal-Hidreto
- NRTL – Non-random Two-Liquid
- OT – Othmer-Tobias
- PEO – Poli(óxido de etileno)
- PEG- Poli(etilenoglicol)
- PPO – Poli(óxido de propileno)
- RMSD – Raiz do desvio padrão quadrático médio
- SAB – Sistema Aquoso Bifásico
- STL – Coeficiente angular da linha de amarração
- TLL – Tie Line Length
- UV/VIS – Ultravioleta/Visível
- $\beta_{a,b}$ – Fator de separação entre as espécies a e b

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA	12
1.1 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS	13
1.2 REFERÊNCIAS	19
CAPÍTULO 2: DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COMPOSTOS POR COPOLIMERO L64 + SAIS REDUTORES + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	25
2.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	26
2.2 OBJETIVOS	27
2.2.1 Objetivo Geral	27
2.2.2 Objetivos específicos.....	27
2.3 SEÇÃO EXPERIMENTAL	28
2.3.1 Materiais	28
2.3.2 Preparo do SAB	28
2.3.3 Análise quantitativa	29
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
2.4.1 Dados de equilíbrio dos SABs.....	30
2.4.2 Influência da temperatura	33
2.4.3 Efeito do ânion	35
2.4.4 Validação dos dados experimentais	37
2.4.5 Modelagem termodinâmica e procedimento de estimativa	38
2.4.6 Perspectiva de aplicação para os novos SABs redutores.....	40
2.5 CONCLUSÃO	42
2.6 REFERÊNCIAS	42
CAPÍTULO 3: APLICAÇÃO DE SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO REDUTOR NA PURIFICAÇÃO DE COBALTO A PARTIR DE LIXIVIADO DE BATERIA NÍQUEL METAL HIDRETO	50
3.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	51
3.2 OBJETIVOS	53
3.2.1 Objetivo Geral	53
3.2.2 Objetivos específicos.....	53

3.3 PARTE EXPERIMENTAL	54
3.3.1 Materiais e Reagentes	54
3.3.2 Instrumentação.....	54
3.3.3 Desmantelamento das baterias.....	55
3.3.4 Lixiviação das baterias	55
3.3.5 Sistemas aquosos bifásicos utilizados para separação de cobalto	56
3.3.6 Estudo da diluição do lixiviado	57
3.3.7 Estudo do eletrólito.....	57
3.3.8 Estudo da quantidade de complexante	58
3.3.9 Purificação de Co a partir do lixiviado de bateria NiMH.....	58
3.3.10 Eficiência da extração.....	59
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
3.4.1 Estudo da diluição do lixiviado	60
3.4.2 Estudo do eletrólito.....	63
3.4.3 Estudo da quantidade de complexante	64
3.4.4 Purificação de Co a partir do lixiviado de bateria NiMH.....	71
3.5 CONCLUSÃO	74
3.6 REFERÊNCIAS	75

Capítulo 1

REVISÃO DE LITERATURA

1.1 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS

É grande a preocupação no meio científico quanto ao desenvolvimento de técnicas de extração líquido-líquido de baixo impacto socioambiental para a separação e recuperação de analitos [1,2,3]. Por muito tempo as metodologias empregadas para tal finalidade eram baseadas na extração por solventes orgânicos com o uso de reagentes que ofereciam riscos as pessoas e ao meio ambiente, entre esses riscos pode-se destacar as emissões de gases perigosos e o uso de solventes tóxicos e/ou inflamáveis [4,5,6].

Esforços para a criação de técnicas de extração líquido-líquido ambientalmente seguras já permeiam o meio científico a muito tempo e isso se reflete na grande quantidade de metodologias empregadas visando esse aspecto socioambiental [7,8]. Diante disso, temos que nos anos 50 Albertsson, à luz dos conhecimentos introduzidos por Beijerink, propôs a utilização de uma metodologia de extração líquido-líquido chamada de sistema aquoso bifásico [9,10]. Esta nova ferramenta de separação introduzida por Albertsson chamou atenção da comunidade científica por conta de ter como constituinte majoritário a água e fazer uso de reagentes pouco ou muitas vezes nada tóxicos [10].

Logo, por definição, sistemas aquosos bifásicos são sistemas caracterizados pela formação de duas fases heterogêneas no qual a água encontra-se como componente majoritário em relação a todos os outros compostos no sistema [11]. Conforme dito anteriormente, a primeira aplicação concreta desta metodologia foi reportada por Albertsson que empregou essa nova tecnologia na partição de biomoléculas, porém não demorou muito para que nos anos 80 Zvarova *et al* [12]. registrassem a primeira aplicação de sistemas desta natureza na partição de analitos metálicos.

Daquela época até os dias de hoje, muito já se descobriu acerca das características dos SABs. Embora o mecanismo de formação destes sistemas não seja ainda totalmente conhecido, esta metodologia já coleciona na literatura uma série de aplicações [13] tais como partição e/ou purificação de drogas de abuso [14], metais de lixo eletrônico [15], fármacos [16], contaminantes emergentes [17], metais terras-raras [18] e espécies químicas metálicas [19].

O principal motivo da existência de tantas aplicações são as propriedades apresentadas pelos sistemas aquosos bifásicos. No que tange a sua formação, os SABs podem ser formados pela mistura de dois reagentes hidrossolúveis combinados em uma solução aquosa [20]. As combinações relatadas na literatura envolvem duas macromoléculas distintas [21], dois eletrólitos distintos [22], uma macromolécula e um eletrólito [23], um surfactante e um eletrólito [24] e ainda, um álcool e um eletrólito [25]. Acima de tudo vale salientar que apesar

da quantidade de possibilidades de combinações, são necessárias condições específicas tais como de temperatura, pressão e concentração para que o sistema seja formado.

O trabalho com os sistemas aquosos bifásicos envolve, entre outras coisas, uma etapa essencial de determinação de um diagrama de fases. Tida como etapa primeira antes da realização de qualquer ensaio envolvendo SAB, essa determinação ocorre em condições (como aquelas supracitadas) previamente estabelecidas e por conta disso é possível dizer que cada diagrama de fases corresponde a uma espécie de impressão digital do sistema sob análise [26]. A Figura 1.1 ilustra a forma de um diagrama desta natureza em coordenadas cartesianas (retangulares), sua forma mais usual.

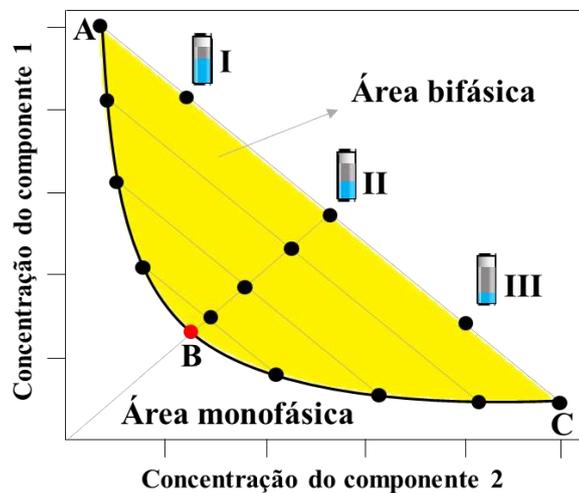


Figura 1.1. Forma geral de um diagrama de fases para sistemas aquosos bifásicos.

Neste tipo de representação gráfica, embora se trate de um sistema ternário, a concentração da água é omitida. Refletindo sobre o significado das informações apresentadas na Figura 1.1 podemos chegar a importantes conclusões sobre os SABs.

Existem algumas maneiras bem estabelecidas na literatura de como construir um diagrama deste tipo, sendo as mais utilizadas a titulação turbidimétrica e a determinação por ponto de nuvem (cloud point) [26]. Após a determinação da linha de solubilidade mútua (também chamada de curva binodal) representada na Figura 1.1 como a curva ABC, observamos que ela exerce a função de separar o plano em duas regiões denominadas de monofásica e bifásica (ou região de trabalho). As concentrações das espécies envolvidas no procedimento (componentes 1 e 2) são registradas nos eixos coordenados em determinadas unidades características, sendo mais empregada nos estudos a $\%(m/m)$ [27,28,29,30].

Uma vez determinada a região de trabalho e dado o desconhecimento inicial de sua extensão, alguns pontos do gráfico nesta região são selecionados para os experimentos envolvendo a determinação dos dados de equilíbrio. Uma conclusão objetiva após a visualização da Figura 1.1 tomando como base conhecimentos químicos elementares nos permite dizer que se duas fases se separam, elas o fazem pois possuem propriedades diferentes. Portanto conhecer essas diferenças entre as propriedades das fases, bem como suas composições no equilíbrio, é essencial para a compreensão do mecanismo de extração que acontecerá quando analitos forem colocados nesses sistemas.

Os pontos determinados inicialmente através de uma linha diagonal traçada são avaliados e o limite da região bifásica e as composições das fases no equilíbrio são determinadas. Na Figura 1.1 os pontos A e C indicam respectivamente a composição da fase rica no componente 1 e a da fase rica no componente 2 do sistema II. Chamamos a linha que interliga os três pontos de linha de amarração. Em termos físico-químicos, sobre uma mesma linha de amarração as fases de um sistema aquoso bifásico possuem a mesma diferença entre suas propriedades termodinâmicas intensivas embora as extensivas possam ser alteradas [31].

Uma maneira de expressar quantitativamente a diferença entre as propriedades intensivas de duas fases é medindo o comprimento da linha de amarração (CLA) [31]. Quando olhamos para um diagrama de fases sob uma perspectiva um pouco diferente observamos que o comprimento da linha de amarração corresponde exatamente a hipotenusa de um triângulo retângulo. Esse fato pode ser observado na Figura 1.2.

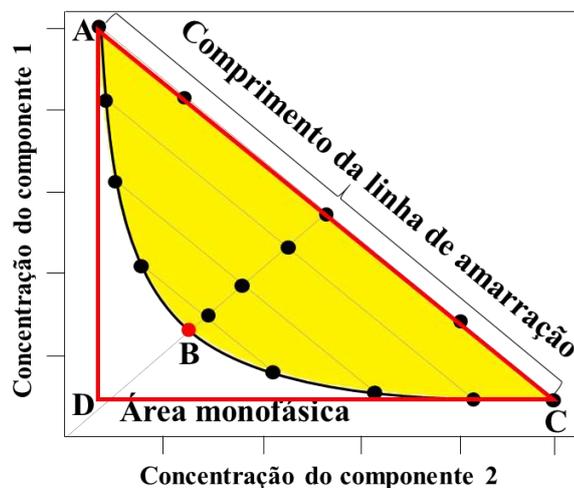


Figura 1.2. A linha de amarração como hipotenusa de um triângulo retângulo.

Portanto, para que seja possível encontrar efetivamente o tamanho da linha de amarração basta que sejam evocados os conhecimentos matemáticos referentes ao teorema do triângulo retângulo. Logo, tomando como base o triângulo ADC na Figura 1.2, o valor referente ao CLA é extraído empregando-se a Eq.(1.1).

$$CLA = \sqrt{(C1^{FS} - C1^{FI})^2 + (C2^{FI} - C2^{FS})^2} \quad \text{Eq.(1.1)}$$

Nesta equação, $C1^{FS}$ e $C1^{FI}$ representam respectivamente a concentração do componente 1 na fase superior e sua concentração na fase inferior. Ainda, $C2^{FS}$ e $C2^{FI}$ representam exatamente a mesma coisa do caso anterior, porém para o componente 2. Uma vez calculado o tamanho do CLA, a magnitude da diferença das propriedades intensivas das fases é diretamente proporcional a este valor [32].

Além de tudo isso as Figuras 1.1 e 1.2 apresentam uma discreta característica importante de ser salientada, o ponto B. Este ponto, também chamado de ponto crítico, é o local onde o valor do CLA corresponde a zero. Neste caso, observa-se neste ponto ímpar do gráfico uma exata igualdade das fases em termos das propriedades termodinâmicas intensivas o que resulta, conseqüentemente, em uma solução homogênea neste ponto do gráfico.

Como visto, os SABs podem ser formados a partir de diversas misturas de reagentes. Entretanto, talvez uma das misturas mais utilizadas seja aquela envolvendo macromoléculas e eletrólitos [10,13,20]. Os primeiros registros de sistemas formados com essa configuração datam os anos 50 sendo inicialmente usados nestes primeiros ensaios os sais inorgânicos [26]. Atualmente existe um universo de SABs formados por eletrólitos e macromoléculas, mas ainda assim os sistemas mais investigados seguem sendo aqueles que possuem como molécula formadora o polímero polietilenoglicol (PEG) [10].

Os eletrólitos utilizados como agentes formadores de fase nesses sistemas foram por muito tempo os de natureza inorgânica. Entretanto a partir do momento em que se observou que os eletrólitos oriundos de sais orgânicos eram potenciais indutores de formação de fases juntamente com as macromoléculas, estes começaram a ser mais empregados devido, principalmente, ao fato de serem ambientalmente seguros [26].

O fato é que, até onde se sabe, os eletrólitos no geral são um dos fatores determinantes na formação dos SABs. Em sistemas macromolécula + eletrólito a literatura clássica sugere que a capacidade de um eletrólito induzir a formação de fases, isto é, facilitar a separação do sistema

em duas fases heterogêneas, pode ser pensada em torno do tipo de ânion que o compõe e é regida pela chamada série de Hofmeister [33].

Ainda sobre o papel dos reagentes na formação dos SABs, existem registros com apontamentos muito contundentes sobre como se dá o processo de separação de fases destes sistemas. Nessa perspectiva, um modelo explicativo interessante é o da formação do *pseudopolication* proposto por Da Silva e Loh [34]. De acordo com esses pesquisadores o processo de transição de fase em meios envolvendo eletrólito e macromolécula acontece devido a uma interação que ocorre entre essas duas espécies. Inicialmente a macromolécula possui moléculas de água em sua esfera de hidratação. A partir do momento em que o eletrólito passa a ser adicionado ao meio seu cátion interage com a macromolécula lançando as moléculas de água de sua esfera de hidratação para o “seio” (bulk) da solução. Este fenômeno implica em um aumento da entropia do sistema. Ao passo que mais eletrólito é adicionado, mais espécies catiônicas interagem quimicamente com a macromolécula até que seja atingido um ponto de saturação energética dela. Neste ponto o grau de desordem não cresce mais e a única forma do sistema minimizar a energia livre de Gibbs é através da segregação em duas fases heterogêneas [34]. A Figura 1.3 representa o fenômeno de formação do *pseudopolication* descrito acima, utilizando polietilenoglicol (PEG) como macromolécula formadora.

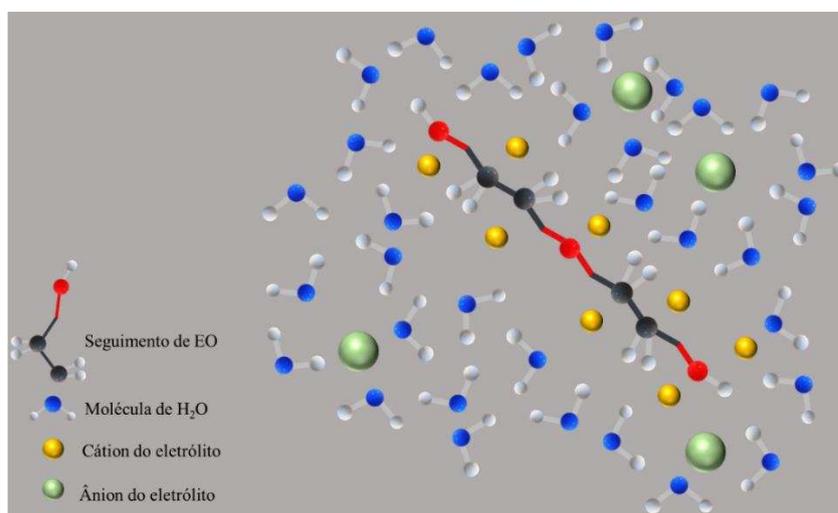


Figura 1.3. Representação da formação do pseudopolication.

Como consequência geral do processo de formação destes sistemas, uma das fases (superior ou inferior) sempre será mais rica em um componente ou em outro (eletrólito ou macromolécula). A configuração mais comum encontrada na literatura são sistemas com a fase

superior rica em macromolécula e a fase inferior rica em eletrólito, podendo haver exceções [23].

Ainda dentro dos SABs constituídos por macromolécula e eletrólito é salutar que seja discutido uma espécie particular de macromolécula que trouxe avanços no que diz respeito a extração de analitos, os chamados copolímeros tribloco. A atratividade de macromoléculas desta natureza consiste no fato de que quando em meio aquoso, em determinadas condições de temperatura e concentração, os copolímeros tribloco se auto agregam formando micelas com um núcleo hidrofóbico e uma coroa hidrofílica [35,36].

O comportamento de formação de micelas -fenômeno de micelização - observado para espécies desta natureza é claramente justificado quando analisamos sua composição. Como pode ser observado na Figura 1.4, copolímeros tribloco são macromoléculas compostas por unidades de poli(óxido de etileno) — PEO e poli(óxido de propileno) — PPO.

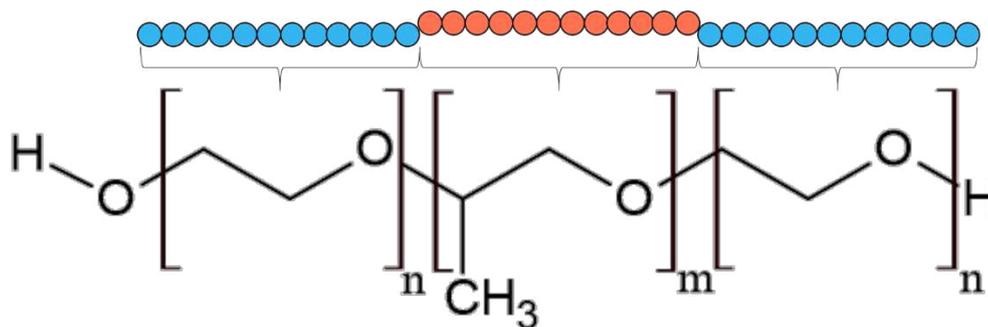


Figura 1.4. Fórmula estrutural genérica para um copolímero tribloco composto por unidades PEO e PPO. Adaptada de De Freitas *et al.* (2020) [37].

Ocorre que em meio aquoso, as unidades PPO do bloco, por serem mais hidrofóbicas, tendem a repelir as moléculas de água do meio e por isso se fecham em um núcleo hidrofóbico. Por outro lado, as unidades PEO, devido a menor hidrofobicidade, são jogadas para fora deste núcleo formando uma espécie de barreira protetora a qual damos o nome de coroa hidrofílica [35]. Uma representação da estrutura após o processo de micelização pode ser vista na Figura 1.5.

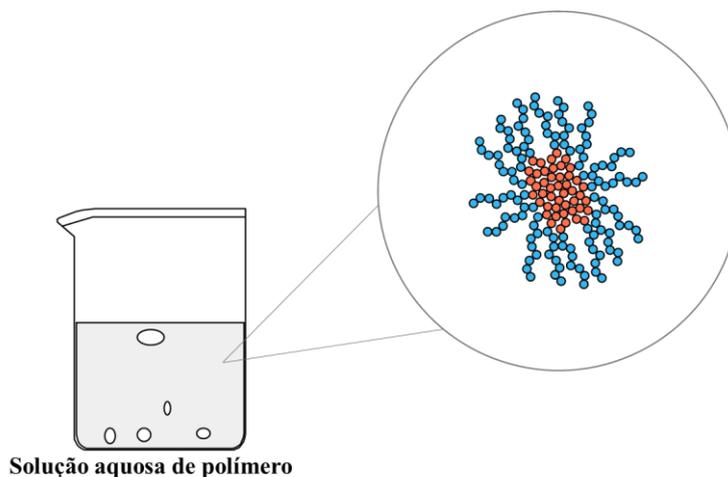


Figura 1.5. Representação esquemática da estrutura micelar de um copolímero em solução aquosa.

A descoberta da formação de tais estruturas em meio aquoso teve uma grande contribuição no que tange a aplicabilidade de SABs formados com tais copolímeros. A estrutura mostrada na Figura 1.5 tem a capacidade singular de melhorar a extração de espécies de caráter mais hidrofóbico por conta da atração de seu núcleo com aquelas. Por isso foi possível aumentar a quantidade de complexantes que puderam vir a ser empregados em processos de extração/separação, uma vez que muitos complexantes utilizados para a complexação de metais, por exemplo, possuem essencialmente um caráter mais hidrofóbico [38,39,40,41].

Ainda, vale salientar que o mecanismo de formação do *pseudopolication* proposto por da Silva e Loh [34] também se aplica aos copolímeros tribloco, onde a formação da espécie catiônica acontecerá na coroa hidrofílica da micela que poderá eventualmente também extrair um analito de caráter mais aniônico [42].

1.2 REFERÊNCIAS

- [1] F. Chemat, M.A. Vian, H.K. Ravi, B. Khadhraoui, S. Hilali, S. Perino, A.F. Tixier. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. **Molecules**, 24 (2019) 1-27. Doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24163007>.
- [2] C.J. Clarke, W. Tu, O. Levers, A. Bröhl, J.P. Hallet. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. **Chemical Reviews**, 118 (2018) 747-800. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>.

- [3] J. Płotka-Wasyłka, M. Rutkowska, K. Owczarek, M. Tobiszewski, J. Namieśnik. Extraction with environmentally friendly solvents. **Trends in Analytical Chemistry**, 91 (2017) 12-25. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.006>.
- [4] C.E.M. Critchfield. Safety in solvent extraction plants—Europe, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 53 (1976) 295-298. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02605706>.
- [5] D.R. Joshi, N. Adhikari. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity, **Journal of Pharmaceutical Research International**, 28 (2019) 1-18. Doi: <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>.
- [6] T. Welton. Solvents and sustainable chemistry, **Proceedings. Methemathical, physical, and engineering sciences**, 471 (2015) 20150502. Doi: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2015.0502>.
- [7] G.S.S. Sunder, S. Adhikari, A. Rohanifar, A. Poudel, J.R. Kirchhoff. Evolution of Environmentally Friendly Strategies for Metal Extraction. **Separations**, 7 (2020) 4. Doi: <https://doi.org/10.3390/separations7010004>.
- [8] K.S. Khoo, H.Y. Leong, K.W. Chew, J. Lim, T.C. Ling, P.L. Show, H. Yen. Liquid Biphasic System: A Recent Bioseparation Technology, **Processes**, 8 (2020) 149. Doi: <https://doi.org/10.3390/pr8020149>.
- [9] P.Å. Albertsson. Chromatography and partition of cells and fragments, **Nature**, 177 (1956) 771-774.
- [10] R. Karmakar, K. Sen. Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration, **Journal of Molecular Liquids**, 273 (2019) 231-247. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.036>.
- [11] J.F.B. Pereira, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho. Aqueous two-phase systems: Towards novel and more disruptive applications, **Fluid Phase Equilibria**, 505 (2020) 112341. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112341>.
- [12] T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov. Liquid-Liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble Polymer, **Microchimica Acta**, 84 (1984) 449-458. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF01197159>.
- [13] A.L. Grilo, M.R. Aires-Barros, A.M. Azevedo. Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends, **Separation & Purification Reviews**, 45 (2016) 68-80. Doi: <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.983128>.
- [14] G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, A.O. Maldaner. L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol. Partitioning of cocaine and its adulterants in aqueous two-phase systems: An alternative drug

- identification method, **Fluid Phase Equilibria**, 506 (2020) 112367. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112367>.
- [15] M.C. Hespanhol, P.R. Patrício, L.H.M. da Silva, S.J.R. Vargas, T.C.S. Rezende, R.A. Campos. A Sustainable Methodology to Extract Bismuth from Secondary Sources, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 30 (2019) 2376-2385. Doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190147>.
- [16] R.C. Assis, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, R.M. Orlando, G.D. Rodrigues. Application of aqueous two-phase systems for the extraction of pharmaceutical compounds from water samples, **Journal of Molecular Liquids**, 301 (2020) 112411. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112411>.
- [17] F.S. Buarque, V.S. Barreto, C.M.F. Soares, R.L. Souza, M.M. Pereira, A.S. Lima. Selective extraction of female hormones using aqueous two-phase system composed of double protic ionic liquid + acetonitrile, **Fluid Phase Equilibria**, 508 (2020) 112443. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112443>.
- [18] S.J.R. Vargas, J.C. Quintão, G.M.D. Ferreira, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol. Lanthanum and Cerium Separation Using an Aqueous Two-Phase System with Ionic Liquid, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64 (2019) 4239-4246. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00293>.
- [19] R.A. Campos, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol. Green speciation of iron using aqueous two-phase system, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 90 (2018) 1929-1944. Doi: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170631>.
- [20] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan. Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications, **Biological Procedures Online**, 18 (2016) 1-18. Doi: <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>.
- [21] Y. Zhang, H. Zhang, D. He, X. Cao, J. Wan. Partition of spiramycin in a recyclable aqueous two-phase system based on pH-responsive and thermosensitive polymers, **Process Biochemistry**, 99 (2020) 254-264. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.08.027>.
- [22] P.L. Bonifácio, C.D. Aguiar, B.G. Alvarenga, N.H.T. Lemes, L.S. Virtuoso. Phase Behavior in Aqueous Two-Phase Systems Based-Ionic Liquid Composed of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Copper Sulfate in Different Temperatures, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64 (2019) 2143-2152. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01076>.

- [23] M.C. Hespanhol, L.H.M. da Silva, B.M. Fontoura, V.M. Andrade, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Phase Diagrams, Densities, and Refractive Indexes of Aqueous Two-Phase Systems Comprising (F68, L64, or PEO1500) + (Ammonium, Sodium, or Potassium Thiocyanate Salts) + Water: Effect of Cation and Type of Macromolecule, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64 (2019) 1991-1998. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01005>.
- [24] L.L.B. Silva, A.B. Mageste, B.P. Valverde, L.L.R. Caires, M.C. Hespanhol, G.M.D. Ferreira. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems formed by non-ionic surfactant (Triton X-165 or Triton X-305) and ionic liquid based on the choline cation (choline bitartrate or choline dihydrogen citrate), **Journal of Molecular Liquids**, 318 (2020) 114030. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114030>.
- [25] A.C.R. Caldeira, W.F.L. de Franca, A. Converti, W.J.N. Lima, F.C. Sampaio, J.T. de Faria. Liquid-liquid equilibria in aqueous two-phase ethanol/salt systems at different temperatures and their application to anthocyanins extraction, **Food Science and Technology**, 39 (2019) 711-717. Doi: <https://doi.org/10.1590/fst.32218>.
- [26] J.F.B. Pereira, J.A.P. Coutinho. Aqueous two-phase systems. In: C.F. Poole. **Liquid-Phase Extraction**. 1st ed. United States: Elsevier Science, 2019. p 157-182.
- [27] L.F.S. Gonçalves, N.C.M. Felizberto, K.C. Silva, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos. Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase system formed by triblock copolymer + sulfate salt + water at different temperatures, **Fluid Phase Equilibria**, 478 (2018) 145-152. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.09.016>.
- [28] A. Barani, M. Pirdashti, Z. Heidari, E. Dragoi. Influence of the molecular weight of polymer, temperature and pH on phase diagrams of poly (ethylene glycol) + di-potassium tartrate aqueous two-phase systems, **Fluid Phase Equilibria**, 459 (2018) 1-9. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.037>.
- [29] G.F. Murari, J.A. Penido, P.A.L. Machado, L.R. de Lemos, N.H.T. Lemes, L.S. Virtuoso, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste. Phase diagrams of aqueous two-phase systems formed by polyethylene glycol + ammonium sulfate + water: equilibrium data and thermodynamic modeling, **Fluid Phase Equilibria**, 406 (2015) 61-69. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.024>.
- [30] M.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, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 51 (2006) 2260-2264. Doi: <https://doi.org/10.1021/je060340l>.

- [31] M.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. **Química Nova**, 29 (2006) 1332-1339. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600031>.
- [32] L.H.M. da Silva, W. Loh. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas, **Química Nova**, 29 (2006) 1345-1351. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600033>.
- [33] F. Hofmeister. Zur Lehre von der Wirkung der Salze, **Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie**, 24 (1888) 247-260.
- [34] L.H.M. da Silva, W. Loh, Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). **Journal of Physical Chemistry B**, 104 (2000) 10069-10073. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp000719t>.
- [35] J. Ma, C.Guo, Y. Tang, J. Wang, L. Zheng, X. Liang, S. Chen, H. Liu. Salt-Induced Micellization of a Triblock Copolymer in Aqueous Solution: A ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Study, **Langmuir**, 23 (2007) 3075-3083. Doi: <https://doi.org/10.1021/la063203v>.
- [36] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, **Separation and Purification Technology**, 62 (2008) 687-693. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.032>.
- [37] C.F. de Freitas, V.R. Batistela, W. Caetano, N. Hioka. Lipossomas de longa-circulação como estratégia promissora para o transporte e biodisponibilização de fármacos no tratamento do câncer, **UNINGÁ Review**, 35 (2020). Disponível em: <<http://revista.uninga.br/index.php/uningareviews/article/view/3400>>.
- [38] D.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. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.002>.
- [39] 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 cádmium, **Journal of Chromatography A**, 1279 (2013) 13-19. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.003>.
- [40] A. Valadares, C.F. Valadares, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues. Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using aqueous

two-phase systems (ATPS), **Hydroetallurgy**, 181 (2018) 180-188. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.006>.

[41] 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, **Journal of Hazardous Materials**, 237-238 (2012) 209-214. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.028>.

[42] P.R. Patrício, R.C. Cunha, S.J.R. Vargas, Y.L. Coelho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva. Chromium speciation using aqueous biphasic systems: Development and mechanistic aspects, **Separation and Purification Technology**, 158 (2016) 144-154. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.013>.

Capítulo 2

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COMPOSTOS POR COPOLIMERO L64 + SAIS REDUTORES + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Principais termos:

- Novos sistemas aquosos bifásicos constituídos por sais redutores.
- Dados de equilíbrio em diferentes temperaturas.
- Modelagem termodinâmica.

Palavras-chave: Sistemas aquosos bifásicos, copolímero tribloco, sais redutores, equilíbrio líquido-líquido, ouro.

2.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O sistema aquoso bifásico (SAB) [1] é uma ferramenta de separação eficiente, baseada na técnica de extração líquido-líquido e com capacidade para atender demandas ambientais e industriais modernas pois pode ser aplicado em processos estratégicos que vão desde a separação de analitos alvo a partir de fontes secundárias [2] até a separação de analitos tóxicos visando o tratamento de efluentes [3]. Dentre as vantagens na utilização do SAB pode-se destacar a facilidade em manipulá-lo e escaloná-lo, ser formado por duas fases heterogêneas, ter a água como componente majoritário, possuir baixa tensão interfacial e utilizar reagentes de baixo custo e sustentáveis [4,5]. Outra vantagem importante do SAB é o grande número de reagentes diferentes que podem ser combinados para formá-lo tais como dois polímeros distintos [6], um polímero e um eletrólito [7], dois eletrólitos distintos [8], surfactante e macromolécula [9], eletrólito e surfactante [10], dois surfactantes distintos [11] e ainda, um eletrólito e um álcool [12], na presença de água e em condições termodinâmicas específicas de temperatura, pressão e concentração [13]. Todas estas possibilidades de combinações entre os reagentes conduzem a SABs com propriedades únicas. Por causa disto, o sistema aquoso bifásico apresenta grande versatilidade permitindo sua aplicação na separação de uma gama de analitos importantes economicamente, ambientalmente e para a saúde humana e animal tais como fármacos [14], enzimas [15], proteínas [16], metais [17], corantes [18], membranas vegetais [19], drogas de abuso [20], nanopartículas [21], poluentes prioritários [22] e outras espécies químicas [23,24].

O uso dos SABs pode ser ampliado se novos dados de equilíbrio com reagentes específicos forem obtidos como, por exemplo, a obtenção de novos SABs constituídos por copolímero tribloco formado por poli(óxido de etileno), PEO, e poli(óxido de propileno), PPO, (PEO_x – PPO_y – PEO_x) e sais redutores como proposto neste trabalho. O copolímero tribloco confere ao sistema um caráter mais hidrofóbico porque nas condições em que o SAB é formado macromoléculas deste tipo se auto agregam formando micelas. Estas micelas possuem um núcleo hidrofóbico e uma coroa hidrofílica [25]. Devido a estas características os SABs constituídos por copolímero tribloco permitem a separação de analitos mais hidrofóbicos. Por outro lado, em relação ao eletrólito formador, a utilização de um sal redutor para formar o sistema pode contribuir para maximizar a separação do analito de interesse. O sal redutor, formador do SAB, poderá reduzir uma espécie transformando-a em outra espécie a qual não será extraída conjuntamente com o analito de interesse. Este tipo de sistema poderia ser empregado, por exemplo, para separar metais. Neste caso, as espécies metálicas que poderiam

ser extraídas conjuntamente com a espécie metálica desejada, seriam reduzidas a estados de oxidação tais que a extração concomitante das espécies indesejadas com a espécie metálica de interesse não seria possível.

Neste trabalho são apresentados novos dados de equilíbrio líquido-líquido de SABs constituídos por PEO₁₃- PPO₃₀- PEO₁₃ (L64) + (tiosulfato, sulfito ou ditionito) de sódio + água obtidos a (278,2, 288,2, 298,2) K e pressão atmosférica padrão de 101,3 kPa. A influência da temperatura e do ânion redutor na formação do SAB foram avaliadas. Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foram correlacionados através dos modelos de Othmer-Tobias (OT) [26,27] e Bancroft-Hubard (BH) [28]. O modelo NRTL modificado foi empregado na avaliação da consistência termodinâmica dos dados e obtenção dos novos parâmetros de interação [29].

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

Obter e avaliar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas inéditos compostos por copolímero tribloco e sais redutores.

2.2.2 Objetivos específicos

- Realizar titulações turbidimétricas de modo a obter as curvas binodais para os sistemas aquosos bifásicos compostos por L64 + sais redutores + água.
- Quantificar as fases dos sistemas formados via índice de refração e condutometria.
- Estudar o efeito da temperatura e o efeito do ânion formador para os sistemas propostos.
- Analisar a validade dos dados obtidos experimentalmente comparando-os com modelos de ajuste teóricos da literatura e obtendo novos parâmetros de interação via NRTL.

2.3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.3.1 Materiais

Todos os reagentes de grau analítico utilizados neste trabalho e suas principais propriedades são mostrados na Tabela 2.1. Água deionizada (Millipore Corp., Massachusetts, USA) foi utilizada no preparo de todas as soluções.

Tabela 2.1. Nome, fórmula molecular, número CAS, fornecedor e pureza dos reagentes químicos.

Reagente	Fórmula molecular	CAS number	Fornecedor	Pureza / % (w/w)
L64	$H[(EO^\dagger)_{13}(PO^\ddagger)_{30}(EO)_{13}]OH$	9003-11-6	Sigma-Aldrich	> 99
Ditionito de sódio	$Na_2S_2O_4$	7775-14-6	Sigma-Aldrich	> 82
Sulfito de sódio	Na_2SO_3	7757-83-7	Vetec	> 97
Tiosulfato de sódio	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	7772-98-7	Vetec	> 99

$^\dagger EO = [OCH_2CH_2]$ and $^\ddagger PO = [OCH(CH_3)CH_2]$

2.3.2 Preparo do SAB

O sistema aquoso bifásico foi preparado a partir da mistura de massas apropriadas de soluções aquosas de L64, sal (ditionito, tiosulfato ou sulfito de sódio) e água com o auxílio de uma balança analítica (Shimadzu, AG 220 com incerteza de $\pm 0,0001$ g). Quatro ou cinco composições globais diferentes foram preparadas para cada SAB, nas temperaturas de 278,2, 288,2, e 298,2 K. Os componentes para a formação do SAB na composição desejada foram adicionados em um tubo de vidro de 15 mL, sendo que a massa total de cada sistema foi sempre igual 10,0 g. Em seguida o tubo foi agitado e misturado em um vórtex (CertomatMV, B. Braun Biotech International, Melsungen/Hesse, Germany) durante 3 minutos. Após esta etapa, o tubo foi deixado em repouso por 72 h em um banho termostático (Microquímica, MQBTC 99-20, Brazil com incerteza de ± 0.1 K) na temperatura desejada. Após este período duas fases bem definidas e límpidas foram obtidas. Finalmente, a fase superior (FS) e a fase inferior (FI) foram separadamente coletadas, diluídas (quando necessário) e analisadas para quantificação dos componentes. Cada SAB em uma determinada composição foi preparado em triplicata.

2.3.3 Análise quantitativa

Para determinar concentração de sal na FS e FI uma curva analítica ($R^2 > 0,999$) na faixa de concentração de $(0,10 \text{ a } 3,6) \times 10^{-6} \% \text{ (m/m)}$ em função da condutância (condutivímetro DM-32, Digimed, Brazil, com incerteza de ± 0.001) a 298,2 K foi obtida [30]. As FS e FI foram diluídas 700 e 1000 vezes, respectivamente. A condutância de soluções diluídas de L64 foi sempre igual à condutância da água deionizada, indicando que a presença de L64 na solução não contribui para alterar condutância. Portanto, as condutâncias obtidas para a FS e FI correspondem apenas à presença do sal. A incerteza na determinação da concentração do sal foi $\pm 0,44\%$.

Para determinar as concentrações de L64 nas FS e FI, soluções padrão de L64 (ou sais de sódio) foram preparadas e analisadas em um refratômetro (Abbe 09e2011, Analytik Jena, Thuringia/Jena, Germany, com incerteza de ± 0.0001) [30]. As curvas analíticas da concentração de L64 e de sal em função do índice de refração apresentaram o um ajuste semelhante, confirmando a aditividade do índice de refração. Portanto, o índice de refração para cada fase do SAB foi à soma da concentração do L64 e da concentração do respectivo sal. A concentração de L64 (w_{L64}) foi obtida através da Eq. (2.1):

$$w_{L64} = w_{RI} - w_s \quad \text{Eq.(2.1)}$$

onde w_{RI} é a soma da concentração de L64 e de sal obtidas através da refratometria e w_s é a concentração do sal obtida por condutometria. A incerteza na determinação da concentração de L64 foi $\pm 0,61\%$.

A concentração da água foi obtida pelo balanço das massas através da Eq.(2.2):

$$w_{H_2O} = w_{total} - w_s - w_{L64} \quad \text{Eq.(2.2)}$$

onde w_{H_2O} , w_s e w_{L64} são as porcentagens em massa de água, sal e L64, respectivamente. w_{total} corresponde a 100 %.

A determinação da concentração de L64, sal e água foi conduzida sempre da mesma maneira para a FS e FI. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Dados de equilíbrio dos SABs

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas L64 + (tiosulfato, sulfito ou ditionito) de sódio + água e o comprimento da linha de amarração (CLA) em cada uma das condições termodinâmicas de equilíbrio estudadas são mostrados nas Tabelas 2.2-2.4. Para o SAB formado por ditionito de sódio não foi possível obter dados de equilíbrio a 278,2 K devido à baixa solubilidade deste sal nesta temperatura.

Durante a formação do sistema aquoso bifásico ocorre um processo de segregação entre as moléculas de polímero e dos íons do eletrólito. Como consequência deste processo segregativo a energia de Gibbs do sistema diminui e forma-se uma fase superior rica em macromolécula e uma fase inferior rica em eletrólito. Observa-se que à medida que as composições globais aumentam a segregação se torna mais pronunciada fazendo com que a FS tenha uma maior concentração de macromolécula e a FI uma maior concentração de eletrólito [31,32]. Para cada sistema foram escolhidas 4 ou 5 composições globais. Um ajuste linear foi feito entre as composições globais de cada ponto e suas respectivas composições de fase superior e inferior de modo a obter as linhas de amarração.

Tabela 2.2. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w1) + tiosulfato de sódio (w2) + água (w3) a (278,2 a 298,2) K.

LA	FS/FI	Global			Fase superior			Fase inferior			CLA
		100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	
278,2 / K											
1	1	23,73	7,01	69,26	34,74	3,78	61,48	0,15	14,94	84,91	36,34
2	1	25,35	7,19	67,46	39,09	3,39	57,52	0,24	15,57	84,18	40,71
3	1	27,39	7,55	65,07	42,91	3,04	54,05	0,20	16,48	83,32	44,78
4	1	29,29	7,78	62,93	47,27	2,65	50,08	0,29	17,09	82,61	49,15
5	1	31,03	8,06	60,91	48,96	2,43	48,61	0,11	18,29	81,59	51,35
288,2 / K											
1	1	23,71	7,06	69,23	27,83	6,29	65,89	1,22	13,00	85,78	27,44
2	1	27,43	7,53	65,04	45,68	3,48	50,84	0,11	14,58	85,31	46,90
3	1	29,99	8,11	61,90	52,37	2,61	45,02	0,53	16,56	82,91	53,68
4	1	34,72	8,51	56,78	59,28	1,79	38,93	0,21	19,11	80,68	61,56
298,2 / K											
1	1	25,52	7,40	67,07	36,88	4,71	58,41	0,24	11,21	87,11	37,21
2	1	23,72	7,04	69,25	45,15	3,66	51,19	0,20	12,68	88,55	45,84
3	1	27,38	7,54	65,08	51,12	2,62	46,26	0,53	13,70	85,77	51,79
4	1	29,26	7,79	62,96	53,90	2,27	43,83	0,89	14,83	84,28	54,48

Tabela 2.3. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w1) + ditonito de sódio (w2) + Água (w3) a (288,2 a 298,2) K.

LA	FS/FI	Global			Fase superior			Fase inferior			CLA
		100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	
288,2 / K											
1	1	22,25	8,82	68,93	41,13	4,26	54,61	0,43	13,37	86,20	42,12
2	1	23,83	9,15	67,02	44,29	3,88	51,83	0,17	14,46	85,37	45,54
3	1	25,44	9,42	65,14	48,05	3,23	48,72	0,11	16,07	83,82	49,73
4	1	27,04	9,73	63,23	53,63	2,67	43,69	0,18	17,46	82,36	55,63
298,2 / K											
1	1	20,60	8,51	70,88	30,19	6,50	63,31	0,21	12,15	87,64	30,51
2	1	22,12	8,78	69,10	43,75	4,44	51,81	0,21	12,83	86,96	44,33
3	1	23,83	9,13	67,03	44,08	4,39	51,53	0,32	13,96	85,72	44,79
4	1	25,42	9,43	65,16	49,78	4,04	46,19	0,10	14,71	85,19	50,81

Tabela 2.4. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w1) + sulfito de sódio (w2) + água (w3) a (278,2 a 298,2) K.

LA	FS/FI	Global			Fase superior			Fase inferior			CLA
		100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	
278,2 / K											
1	1	22,78	5,07	72,15	35,82	1,60	62,58	0,71	11,30	87,99	36,92
2	1	25,92	5,30	68,78	39,89	1,32	58,78	0,98	12,48	86,54	41,23
3	1	28,96	5,61	65,43	43,56	1,04	55,40	1,37	13,93	84,70	45,23
4	1	32,01	5,91	62,08	47,72	0,89	51,39	1,21	14,98	83,81	49,56
5	1	35,02	6,22	58,75	52,15	0,83	47,01	1,43	16,58	81,99	54,29
288,2 / K											
1	1	22,86	5,00	72,14	34,24	1,89	63,87	0,74	9,61	89,65	34,90
2	1	25,96	5,30	68,74	40,75	1,37	57,88	1,39	11,03	87,58	41,68
3	1	28,98	5,62	65,40	48,45	1,00	50,54	1,32	12,25	86,43	49,55
4	1	32,09	5,89	62,01	55,80	0,81	43,38	1,63	13,27	85,10	56,92
5	1	35,00	6,22	58,78	59,14	0,80	40,06	0,09	14,43	85,48	60,44
298,2 / K											
1	1	22,85	5,03	72,12	41,26	2,07	56,68	0,20	8,74	91,06	41,59
2	1	24,33	5,19	70,48	44,76	1,65	53,58	0,19	9,27	90,54	45,21
3	1	25,88	5,33	68,79	48,73	1,34	49,94	0,10	9,71	90,21	49,36
4	1	27,42	5,46	67,12	52,20	1,17	46,62	0,45	10,31	89,23	52,44
5	1	28,91	5,59	65,50	54,37	1,10	44,53	0,24	10,78	88,98	55,00

É importante ressaltar que a linha de amarração é um parâmetro importante e que expressa quantitativamente a diferença nas propriedades termodinâmicas intensivas entre a FS e FI, quando em condições de pressão e temperatura constantes [33]. O comprimento da linha de amarração (CLA) é dado pela Eq.(2.3) [1]:

$$CLA = \sqrt{(\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2} \quad \text{Eq.(2.3)}$$

onde ΔX representa a diferença das concentrações em (%(m/m)) de eletrólito nas fases inferior e superior e ΔY representa a diferença das concentrações em (%(m/m)) de macromolécula na fase superior e inferior. Foi observado que à medida que a composição global de L64 e de sal aumenta, ou seja, que o CLA aumenta, a concentração de L64 aumenta na FS e diminui na FI. Por outro lado, a concentração de sal na FS diminui e na FI aumenta, como consequência de um processo segregativo mais pronunciado em maiores linhas de amarração [34,35].

2.4.2 Influência da temperatura

Os eletrólitos redutores utilizados neste trabalho como reagentes formadores de fase são sensíveis a temperaturas elevadas [36,37]. O ditionito, por exemplo, é reportado na literatura como um sal que sofre uma rápida decomposição quando presente em soluções de baixo pH ou situações no qual as temperaturas envolvidas no processo são altas [38,39]. Esta sensibilidade à temperatura é tão pronunciada que, até mesmo sob condições anaeróbicas (ausência de oxigênio), o ditionito se decompõe rapidamente em um processo auto catalítico [39,40]. Por isso, este trabalho visou a obtenção dos dados de equilíbrio em temperaturas mais brandas uma vez que para processos envolvendo os eletrólitos redutores aqui utilizados, as temperaturas são mantidas próximas a 298,2 K [41].

A Figura 2.1 mostra os diagramas de fases dos SABs L64 + (tiosulfato, sulfito ou ditionito) de sódio + água obtidos a (288,2, e 298,2) K e suas respectivas linhas de amarração (LA). Para todos os SABs redutores o aumento da temperatura levou a diminuição da região bifásica, indicando que o processo de separação de fases é exotérmico. Resultados semelhantes relatando o fenômeno da diminuição da zona bifásica com o aumento da temperatura foram encontrados em trabalhos publicados anteriormente [42,43]. De acordo com da Silva *et al.* [44] a explicação para este fenômeno é que o processo de separação de fases é conduzido entalpicamente, ao contrário do que se vê em processos gerais de separação de fases que são entropicamente conduzidos.

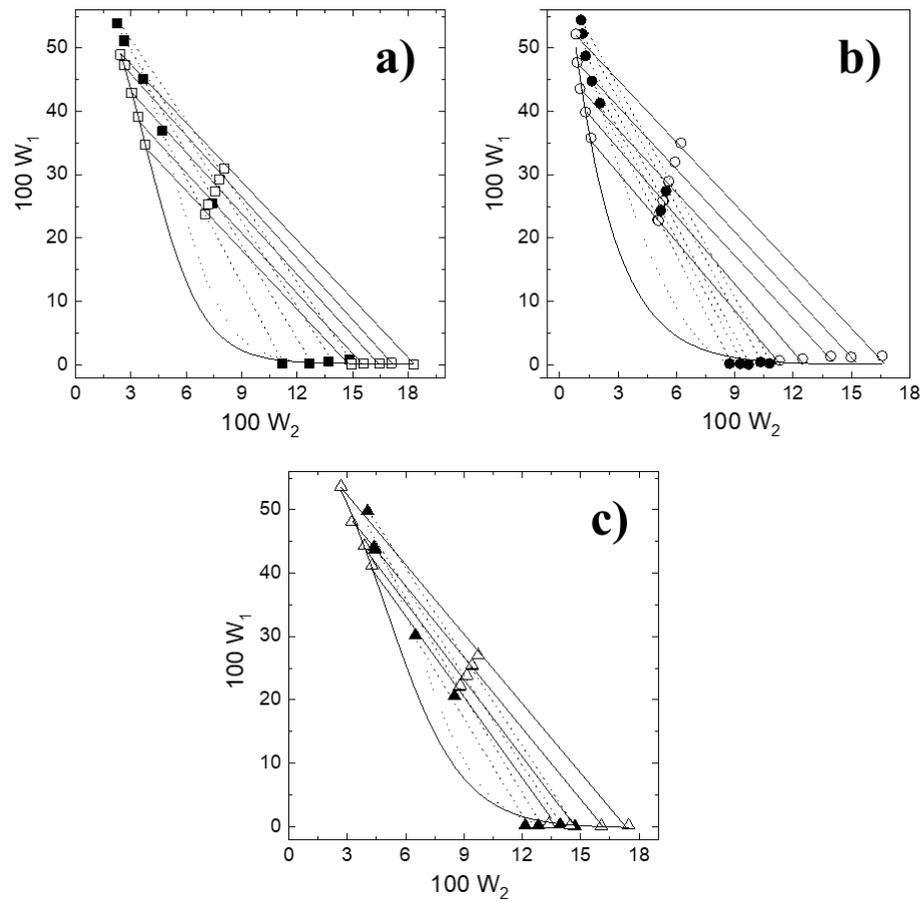


Figura 2.1. Efeito da temperatura nos diagramas de fases para os sistemas: a) L64 + tiosulfato de sódio + água (\square , 288,15 K; \blacksquare , 298,15 K), b) L64 + sulfito de sódio + água (\circ , 288,15 K; \bullet , 298,15 K) e c) L64 + ditionito de sódio + água (Δ , 288,15 K; \blacktriangle , 298,15 K).

Outra maneira de se analisar o efeito da temperatura sobre os diagramas de fase é avaliando a magnitude dos valores de coeficiente angular das linhas de amarração (STL) mostrados na Tabela 2.5. Tal parâmetro é matematicamente calculado como apresentado na Eq.(2.4):

$$STL = \frac{\Delta_{L64}}{\Delta_{sal}} \quad \text{Eq.(2.4)}$$

onde Δ_{L64} corresponde à diferença na concentração de macromolécula entre a fase superior e a fase inferior e Δ_{sal} corresponde à diferença na concentração de eletrólito entre a fase inferior e a fase superior.

É possível observar que à medida que a temperatura aumenta os STLs também crescem em valor absoluto e esse crescimento vem acompanhado de implicações importantes. A primeira delas é que STLs maiores indicam que as fases se separam mais facilmente e isso ocorre porque o aumento da temperatura promove uma diminuição da solubilidade mútua entre

as espécies. O principal fator por trás desta diminuição de solubilidade é um enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre moléculas de água e os seguimentos de óxido de etileno do copolímero tribloco, o que resulta em um aumento do caráter hidrofóbico da macromolécula. Como consequência deste enfraquecimento, uma segunda implicação nos permite dizer que o aumento do STL com a temperatura indica também que existe uma transferência espontânea de moléculas de água da fase rica em macromolécula para a fase rica em eletrólito, isso faz com que a concentração do L64 na FS fique maior e que a concentração do eletrólito na FI fique menor.

Tabela 2.5. Coeficiente angular das linhas de amarração (STL) para os SABs L64 + (Tiosulfato, Sulfito e Ditionito) de sódio + Água.

STL dos sistemas aquosos bifásicos										
L64 + Na ₂ S ₂ O ₃ + H ₂ O				L64 + Na ₂ SO ₃ + H ₂ O				L64 + Na ₂ S ₂ O ₄ + H ₂ O		
CLA / % (m/m)	temperatura / K			CLA / % (m/m)	temperatura / K			CLA / % (m/m)	temperatura / K	
	278,2	288,2	298,2		278,2	288,2	298,2		288,2	298,2
36,34	-3,08	-	-	36,92	-3,61	-	-	42,12	-4,47	
40,71	-3,16	-	-	41,23	-3,49	-	-	45,54	-4,17	
44,78	-3,16	-	-	45,23	-3,28	-	-	49,73	-3,74	
49,15	-3,24	-	-	49,56	-3,31	-	-	55,63	-3,62	
51,35	-3,07	-	-	54,29	-3,22	-	-	30,51	-	-5,34
27,44	-	-3,89	-	34,90	-	-4,45	-	44,33	-	-5,18
46,90	-	-4,08	-	41,68	-	-4,22	-	44,79	-	-4,57
53,68	-	-3,70	-	49,55	-	-4,30	-	50,81	-	-4,65
61,56	-	-3,40	-	56,92	-	-4,45	-			
37,21	-	-	-5,64	60,44	-	-4,31	-			
45,84	-	-	-4,97	41,59	-	-	-6,15			
51,79	-	-	-4,56	45,21	-	-	-5,85			
54,48	-	-	-4,21	49,36	-	-	-5,81			
				52,44			-5,66			
				55,00			-5,58			

2.4.3 Efeito do ânion

A Figura 2.2 mostra a influência do ânion formador do SAB sobre o tamanho da região bifásica para os sistemas L64 + (tiosulfato, sulfito ou ditionito) de sódio + água a 298,2 K. A observação das curvas binodais obtidas para os três sistemas estudados sugere que a capacidade do ânion de induzir a formação de duas fases segue a seguinte ordem: $\text{SO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Entre os três sais estudados na formação do SAB o sulfito de sódio é o que possui a menor solubilidade. Misturas formadas por sais pouco solúveis atingem um ponto de saturação

com apenas pequenas concentrações de eletrólito [45]. Alguns trabalhos na literatura atribuem a maior capacidade de um determinado ânion em induzir fases ao fato de ser uma espécie mais polarizável. Como consequência disso, estabelecem interações mais fortes com a água no sistema, fato que pode ser observado em função do valor da energia livre de hidratação ($\Delta_{\text{hyd}}G$). Desta forma, quanto mais forte a interação entre a água e o ânion mais efetiva será a separação de fases [35]. Contudo, este modelo não se aplicou ao nosso estudo. Porém, a maior capacidade do sulfito em induzir a formação de fases pode ser justificada pelo fato de que, através de uma interação específica entre a macromolécula e o ânion é possível que ocorra uma estabilização adicional da nuvem eletrônica do sulfito. Outros trabalhos a literatura também observaram o fenômeno no qual uma espécie mais dura foi a melhor indutora de fases [35]. Ainda, tendo em vista que a curva binodal reflete uma condição de equilíbrio na qual duas fases coexistem, pode-se inferir através da observação dos dados experimentais que a natureza do ânion formador do SAB exerce um efeito pronunciado no estado de equilíbrio do sistema, deslocando cada vez mais as curvas na direção da origem do plano cartesiano [32].

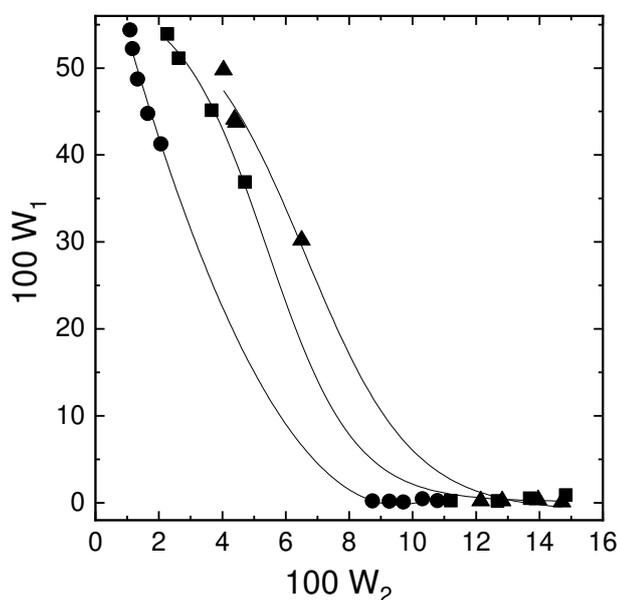


Figura 2.2. Influência do ânion no diagrama de fases para o L64 e o cátion sódio, a 298,15 K (■, tiosulfato; ●, sulfito; ▲, ditonito).

2.4.4 Validação dos dados experimentais

Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foram validados através dos modelos de Othmer-Tobias [26,27] e Bancroft-Hubard [28]. As correlações de OT e BH são dadas pelas Eq.(2.5) e (2.6):

$$\ln\left(\frac{100 - w_P^T}{w_P^T}\right) = \ln(A) + B \ln\left(\frac{100 - w_E^B}{w_E^B}\right) \quad \text{Eq.(2.5)}$$

$$\ln\left(\frac{w_A^B}{w_E^B}\right) = \ln(C) + D \ln\left(\frac{w_A^T}{w_P^T}\right) \quad \text{Eq.(2.6)}$$

Onde w_E^B, w_P^T, w_A^B e w_A^T representam a porcentagem em massa de sal na FI, de L64 na FS, de água na FI e de água na FS, respectivamente. As Eq.(2.5) e (2.6) foram aplicadas para validação dos dados experimentais obtidos. Os parâmetros de ajuste para cada sistema em determinada temperatura, bem como o coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do desvio quadrático médio (σ) podem ser vistos na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Valores das constantes para os modelos de Othmer-Tobias e Bancroft-Hubard, raiz do desvio quadrado médio e coeficientes de determinação.

T / K	Othmer-Tobias					Bancroft-Hubard				
	A	B	R ²	†σ _{Elec} ^B	†σ _{pol} ^T	C	D	R ²	†σ _{água} ^B	†σ _{água} ^T
L64 + tiosulfato de sódio + água										
278,2	0,0239	2,4813	0,9478	0,3144	1,3520	4,6041	0,3892	0,9506	1,7374	2,7437
288,2	0,0118	2,7361	0,8911	0,8729	4,3922	5,1734	0,3284	0,8769	5,6311	10,8778
298,2	0,0169	2,2224	0,9822	0,2203	1,0140	6,4243	0,4497	0,9592	2,3597	2,9597
L64 + sulfito de sódio + água										
278,2	0,0818	1,5003	0,9958	0,1358	0,4186	5,2828	0,6848	0,9943	1,1519	1,0760
288,2	0,0107	2,3294	0,9880	0,2159	1,1292	7,0096	0,4256	0,9883	1,6949	2,5495
298,2	0,0060	2,3260	0,9926	0,0715	0,4617	9,0766	0,4393	0,9928	0,7076	0,8921
L64 + ditionito de sódio + água										
288,2	0,0800	1,5500	0,9813	0,2599	0,7369	5,3125	0,6490	0,9814	1,5818	1,3796
298,2	0,0037	3,1703	0,7781	0,5916	3,9206	6,0691	0,2503	0,7811	3,8996	10,4120

$$\dagger\sigma_i^a = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (w_i^a(\text{exp}) - w_i^a(\text{calc}))^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ onde } w_i^a \text{ representa a porcentagem em massa do componente } i \text{ na fase } a \text{ e } n$$

representa o número de binodais para cada temperatura.

As Eq.(2.5) e (2.6) são modelos empíricos amplamente utilizados na literatura para estudar a validade dos dados experimentais através de uma relação linear simples [46,47,48]. Interpretando os parâmetros obtidos pela aplicação dos dois modelos é possível afirmar que, no geral, existe um alto grau de concordância entre os dados de equilíbrio dos sistemas obtidos e os modelos, pois os valores dos coeficientes de determinação e RMSD são aceitáveis, sendo próximos da unidade e menor que 3,9%, respectivamente. Apesar do ajuste dos modelos teóricos não ter sido excelente para os sistemas L64 + tiosulfato de sódio + água (288,2 K) e L64 + ditionito de sódio + água (298,2 K) como observado nos valores dos coeficientes R² e RMSD, ambos se mostraram reprodutíveis quando replicados, justificando a veracidade dos dados apresentados para eles.

2.4.5 Modelagem termodinâmica e procedimento de estimativa

Neste trabalho nós aplicamos um dos modelos mais utilizados para determinação de

novos parâmetros de interação de energia molecular das espécies envolvidas no equilíbrio líquido-líquido a partir dos dados experimentais baseado na composição local (LC), o NRTL [29].

O NRTL faz uso dos coeficientes de atividade das espécies presentes no sistema para obter novos parâmetros de interação entre elas e assim avaliar os dados de equilíbrio líquido-líquido. Porém, este modelo foi originalmente desenvolvido para ser aplicável a sistemas parcialmente miscíveis. De modo a estender o modelo a sistemas compostos por polímero e eletrólito o modelo NRTL modificado foi proposto, sendo amplamente reportado na literatura [49,50]. Ambos os casos (NRTL original e modificado) partem do princípio de que devido à ação de forças de interação existentes em uma mistura contendo diferentes espécies químicas, a mistura de tais espécies não é inteiramente aleatória. A Eq.(2.7) para o NRTL modificado é mostrada abaixo [51, 52]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \frac{\tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot w_j}{M_j}}{\sum_j \frac{G_{ij} \cdot w_j}{M_j}} + \sum_j \left[\frac{w_j \cdot G_{ij}}{M_j \cdot \sum_j \frac{G_{kj} \cdot w_k}{M_k}} \left\{ \tau_{ij} - \frac{\sum_j \left(\frac{\tau_{kj} \cdot G_{kj} \cdot w_k}{M_k} \right)}{\sum_j \left(\frac{G_{kj} \cdot w_k}{M_k} \right)} \right\} \right] \quad \text{Eq.(2.7)}$$

A Eq.(2.8) mostra que os novos parâmetros de interação obtidos a partir do NRTL modificado são calculados em termos da energia de Gibbs (G), do parâmetro de energia característica de interação entre as moléculas do tipo i e j (τ_{ij} e τ_{ji}) e, diferentemente do NRTL original, da fração em massa da espécie (w) e da massa molar correspondente (M).

O cálculo dos parâmetros G e τ são feitos conforme as Eq.(2.8) e (2.19):

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad \text{Eq.(2.8)}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad \text{Eq.(2.9)}$$

Na Eq.(2.8) o parâmetro α representa o fator de não aleatoriedade da mistura. Por fim, os parâmetros de interação A_{ij} e A_{ji} são calculados pelas Eq.(2.10) e (2.11) como uma função dos parâmetros relacionados à energia característica de interação entre um par binário de moléculas ($A_{0ij}, A_{0ji}, A_{1ij}, A_{1ji}$).

$$A_{ij} = A_{0ij} + A_{1ij}T \quad \text{Eq.(2.10)}$$

$$A_{ji} = A_{0ji} + A_{1ji}T \quad \text{Eq.(2.11)}$$

Os resultados para os parâmetros de interação binária determinados e para o fator de não aleatoriedade são apresentados na Tabela 2.7.

Uma vez que estes parâmetros são conhecidos é possível realizar comparações entre os dados experimentais e aqueles calculados pelo modelo para cada um dos componentes em ambas as fases. Tal comparação é refletida em termos da raiz do desvio quadrado médio (∂w). Os dados de (∂w) apresentados na Tabela 2.8 mostram que no geral os desvios são menores que 3% e um valor global considerando 34 linhas de amarração menor que 1,94% foi obtido. Tais resultados indicam a viabilidade de uso do modelo na correlação dos sistemas analisados neste trabalho e reforçam a qualidade e confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 2.7. Parâmetros NRTL estimados.

i	j	A_{0ij}	A_{0ji}	A_{1ij}	A_{1ji}	α_{ij}
L64	Tiosulfato de sódio	- 6,5147	- 69,350	0,66671	8,6179	0,20031
L64	Água	- 60,686	8246,7	- 0,22454	53,706	0,46926
L64	Sulfito de sódio	1879,9	3046,2	3,7490	- 0,17221	0,22981
L64	Ditionito de sódio	- 22,087	4930,8	- 8,2094	- 1,2060	0,22046
Tiosulfato de sódio	Água	1674,1	3476,2	- 9,6011	- 1,7122	0,46899
Água	Sulfito de sódio	-7633,7	608,61	47,808	- 0,13038	0,33819
Água	Sulfito de sódio	- 96,180	- 2110,1	- 9,7326	12,865	0,46729

Tabela 2.8. Desvio padrão entre os dados calculados pelo modelo e os obtidos experimentalmente.

Sistema	NRTL ∂w (%)
L64+tiosulfato de sódio + água a 278,15K	2,03
L64+tiosulfato de sódio + água a 288,15K	2,43
L64+tiosulfato de sódio + água a 298,15K	1,16
L64+sulfito de sódio + água a 278,15K	1,55
L64+sulfito de sódio + água a 288,15K	0,92
L64+sulfito de sódio + água a 298,15K	1,12
L64+ditionito de sódio + água a 288,15K	2,00
L64+ditionito de sódio + água a 298,15K	3,28
Global (34 LA)	1,94

2.4.6 Perspectiva de aplicação para os novos SABs redutores

Os sistemas aquosos bifásicos deste trabalho foram desenvolvidos com o objetivo de oferecer uma alternativa mais ambientalmente segura aos mais diversificados processos industriais que fazem uso de tecnologias de separação, purificação ou extração que geram danos ao meio ambiente e aos seres humanos.

Neste contexto, os processos que envolvem a extração de ouro merecem destaque. Sem dúvidas, o método mais famoso para a extração de ouro a partir de minério é a cianetação [53]. A cianetação tem como principal fator para o seu sucesso a característica do cianeto em conseguir solubilizar o ouro em solução [54]. Porém, é importante salientar a alta toxicidade do cianeto tanto para humanos quanto para o meio ambiente de forma geral [55,56].

Estudos sobre o uso do tiosulfato como agente lixiviante para ouro em substituição ao cianeto tem mostrado as vantagens deste reagente devido principalmente a (I) possuir alta seletividade em relação ao ouro (II) ser levemente corrosivo e (III) possuir baixa toxicidade [53].

Pensando no desenvolvimento de uma técnica mais ambientalmente segura para a extração e purificação do ouro e uma vez que este trabalho apresentou o desenvolvimento de um sistema aquoso bifásico contendo o tiosulfato de sódio como eletrólito formador, realizou-se um teste qualitativo neste sistema no CLA 37,21 %(m/m). O teste consistiu em adições de uma solução concentrada de ácido cloroáurico no SAB e a visualização do comportamento do ouro através da coloração de cada fase. Este teste é mostrado na Figura 2.3.

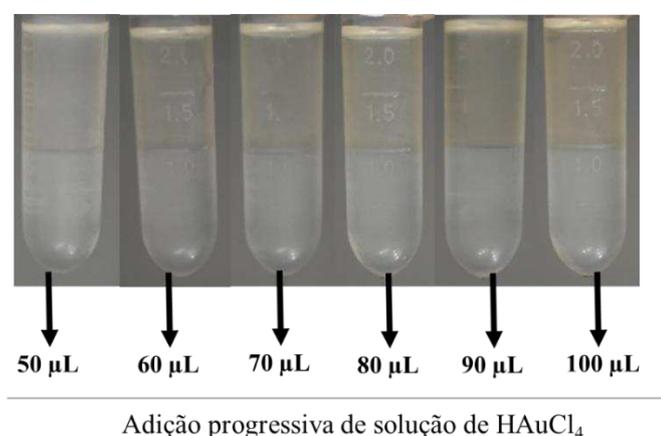


Figura 2.3. Teste de adição de uma solução de ouro concentrada no sistema L64 + Tiosulfato de sódio + água no CLA 37,21 %(m/m).

Analisando a figura acima, podemos ver claramente a fase superior mudando de cor à medida que mais solução de ouro é adicionada ao sistema. Este teste qualitativo indica que o sistema de tiosulfato é um potencial candidato como ferramenta de separação para processos envolvendo a partição de ouro. Além disso, futuros estudos podem ser realizados de modo a utilizar este SAB para purificar o ouro em processos envolvendo a lixiviação com tiosulfato via metodologia “one-pot”, ou seja, uma separação do ouro dos demais metais contaminantes dentro do próprio reator onde a lixiviação está ocorrendo [57].

2.5 CONCLUSÃO

Novos dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos para sistemas aquosos bifásicos compostos por L64 + (ditionito, sulfito e tiosulfato) de sódio + água em três temperaturas diferentes. Diferentes ânions são capazes de exercer uma influência pronunciada no tamanho da zona bifásica, em contrapartida o efeito da temperatura sobre o tamanho da zona bifásica destes sistemas mostrou não ser muito grande. Ainda sobre a temperatura, é possível dizer que ao passo que a mesma aumenta a separação de fases ocorre de maneira mais fácil, fenômeno que é traduzido também pelo aumento do STL.

Os dados foram validados pelos modelos lineares de OT e BH. No geral, foram encontrados bons ajustes e isso implica em uma confiabilidade grande para os valores dos dados de equilíbrio obtidos. De modo a complementar esta confiabilidade, a consistência termodinâmica dos dados foi avaliada pelo modelo NRTL modificado e os resultados foram excelentes mostrando RMSD entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo de 1,94 % global para 34 linhas de amarração.

Uma pequena demonstração do potencial de aplicação destes sistemas foi dada ao final do capítulo. O sistema redutor formado pelo sal tiosulfato de sódio mostrou ser uma alternativa viável para a purificação de ouro em processos envolvendo a lixiviação deste metal com tiosulfato, uma técnica emergente e com grande potencial para substituir a cianetação. De acordo com o teste colorimétrico realizado, o ouro aparentemente é particionado para a fase superior do sistema. Futuras investigações devem ser realizadas de modo a otimizar este processo e analisar a extração do ouro e termos quantitativos.

2.6 REFERÊNCIAS

- [1] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan, Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications, **Biological Procedures Online**, 18 (2016) 1-18. doi: 10.1186/s12575-016-0048-8.
- [2] M.C. Hespanhol, P.R. Patrício, L.H.M. da Silva, S.J.R. Vargas, T.C.S. Rezende, R.A. Campos, A Sustainable Methodology to Extract Bismuth from Secondary Sources, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 30 (2019) 2376-2385. Doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190147>.

- [3] 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, **Separation and Purification Technology**, 128 (2014) 58-66. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.036>.
- [4] J.F.B. Pereira, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Aqueous two-phase systems: Towards novel and more disruptive applications, **Fluid Phase Equilibria**, 505 (2020) 112341. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112341>.
- [5] M.C. Hespanhol, L.H.M. da Silva, B.M. Fontoura, V.M. Andrade, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Phase Diagrams, Densities, and Refractive Indexes of Aqueous Two-Phase Systems Comprising (F68, L64, or PEO1500) + (Ammonium, Sodium, or Potassium Thiocyanate Salts) + Water: Effect of Cation and Type of Macromolecule, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64 (2019) 1991-1998. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01005>.
- [6] 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), **Journal of Chromatography A**, 1452 (2016) 107-115. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.075>.
- [7] J. P. Martins, F. C. de Oliveira, J. S. R. Coimbra, L. H. M. da Silva, M. 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, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 53 (2008) 2441-2443. Doi: <https://doi.org/10.1021/je800443p>.
- [8] U. Novak, A. Pohar, I. Plazl, P.Znidarsic-Plazl, Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction within a microchannel system, **Separation and Purification Technology**, 97 (2012) 172-178. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.033>.
- [9] Y. Liu, Y. Zhang, X. Wu, X. Yan, Effect of excluded-volume and hydrophobic interactions on the partition of proteins in aqueous micellar two-phase systems composed of polymer and nonionic surfactant, **Fluid Phase Equilibria**, 429 (2016) 1-8. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.026>.
- [10] F. Li, Y. Liu, W. Lin, Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing imidazolium ionic liquids and surfactant at low voltage levels, **Journal of Molecular Liquids**, 256 (2018) 372-379. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.147>.
- [11] C. Dai, Y. Liu, S. Wang, M. Du, D. Peng, K. Wang, Z. Yang, M. Zhao, Investigation on the phase behaviors of aqueous surfactant two-phase systems in a mixture of N-dodecyl-N-methylpiperidinium bromide (C₁₂MDB) and sodium dodecyl sulfate (SDS), **Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 468 (2015) 322-326. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.061>.

[12] S.M. Arzideh, K. Movagharnejad, M. Pirdashti, Influence of the Temperature, Type of Salt, and Alcohol on Phase Diagrams of 2-Propanol + Inorganic Salt Aqueous Two-Phase Systems: Experimental Determination and Correlation, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 63 (2018) 2813-2824. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00160>.

[13] F. Ruiz-Ruiz, J. Benavides, O. Aguilar, M. Rito-Palomares, Aqueous two-phase affinity partitioning systems: Current applications and trends, **Journal of Chromatography A**, 1244 (2012) 1-13. Doi: <https://10.1016/j.chroma.2012.04.077>.

[14] R.C. Assis, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, R.M. Orlando, G.D. Rodrigues, Application of aqueous two-phase systems for the extraction of pharmaceutical compounds from water samples, **Journal of Molecular Liquids**, 301 (2020) 112411. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112411>.

[15] S.S. Nadar, R.G. Pawar, V.K. Rathod, Recent advances in enzyme extraction strategies: A comprehensive review, **International Journal of Biological Macromolecules**, 101 (2017) 931-951. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.055>.

[16] B.M. Khan, K.L. Cheong, Y. Liu, ATPS: "Aqueous two-phase system" as the "answer to protein separation" for protein-processing food industry, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 59 (2019) 3165-3178. Doi: <https://10.1080/10408398.2018.1486283>.

[17] R. Karmakar, K. Sen, Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration, **Journal of Molecular Liquids**, 273 (2019) 231-247. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.036>.

[18] A.B. Mageste, T.D.A. Senra, M.C.H. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.H.M. da Silva, Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts, **Separation and Purification Technology**, 98 (2012) 69-77. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.012>.

[19] J. Edahiro, M. Yamada, S. Seike, Y. Kakigi, K. Miyanaga, M. Nakamura, T. Kanamori, M. Seki, Separation of cultured strawberry cells producing anthocyanins in aqueous two-phase system, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 100 (2005) 449-454. Doi: <https://doi.org/10.1263/jbb.100.449>.

[20] G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, A.O. Maldaner, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Partitioning of cocaine and its adulterants in aqueous two-phase systems: An alternative drug identification method, **Fluid Phase Equilibria**, 506 (2020) 112367. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112367>

- [21] A. Negrete, T.C. Ling, A. Lyddiatt, Aqueous two-phase recovery of bio-nanoparticles: A miniaturization study for the recovery of bacteriophage T4, **Journal of Chromatography B**, 854 (2007) 13-19. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.03.041>.
- [22] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, P.R. Patrício, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol, **Journal of Hazardous Materials**, 192 (2011) 292-298. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.023>.
- [23] P.R. Patrício, R.C. Cunha, S.J.R. Vargas, Y.L. Coelho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Chromium speciation using aqueous biphasic systems: development and mechanistic aspects, **Separation and Purification Technology**, 158 (2016) 144-154. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.013>.
- [24] R.A. Campos, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas; L.H.M. da Silva; M.C. Hespanhol, Green speciation of iron using aqueous two-phase system, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 90 (2018) 1929-1944. Doi: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170631>.
- [25] J. P. Martins, M. C. H. da Silva, L. H. M. da Silva, T. D. A. Senra, G. M. D. Ferreira, J. S. R. Coimbra, L. A. Minim, Liquid-liquid phase equilibrium of triblock copolymer F68, poly(ethylene oxide)- b -poly(propylene oxide)- b -poly(ethylene oxide), with sulfate salts. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 55 (2010) 1618-1622. Doi: <https://doi.org/10.1021/je9006986>.
- [26] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Liquid-Liquid Extraction Data – The Line Correlation, **Industrial and Engineering Chemistry**, 34 (1942) 693-696. Doi: <https://doi.org/10.1021/ie50390a600>.
- [27] D. F. Othmer, R. E. White, E. Trueger, Liquid-Liquid extraction data, **Industrial and Engineering Chemistry**, 33 (1941) 1240-1248. Doi: <https://doi.org/10.1021/ie50382a007>.
- [28] W. D. Bancroft, S. S. Hubbard, A New Method for Determining Dimeric Distribution, **Journal of the American Chemical Society**, 64 (1942) 347-353. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja01254a035>.
- [29] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, **AIChE Journal**, 14 (1968) 135-144. Doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
- [30] A.F.C. Rengifo, G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, M.C.H da Silva, L.H.M. da Silva, Phase diagrams, densities and refractive indexes of poly(ethyleneoxide) + organic salts + water aqueous two-phase systems: Effect of temperature, anion and molar mass, **Fluid Phase Equilibria**, 406 (2015) 70-76. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.08.002>.

- [31] L.H.M. da Silva, W. Loh, Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). **Journal of Physical Chemistry B**, 104 (2000) 10069-10073. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp000719t>.
- [32] P.R. Patrício, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, R.M.M de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts + H₂O and PPO + organic salts + H₂O aqueous two-phase systems, **Fluid Phase Equilibria**, 305 (2011) 1-8. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.02.013>.
- [33] G.D. Rodrigues, L.R.de Lemos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, L.A. Minim, J.S.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. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.039>.
- [34] L.F.S. Gonçalves, N.C.M. Felizberto, K.C. Silva, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase system formed by triblock copolymer + sulfate salt + water at different temperatures, **Fluid Phase Equilibria**, 478 (2018) 145-152. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.09.016>.
- [35] G.D. Rodrigues, L.S. Teixeira, G.M.D. Ferreira, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.M.M. Carvalho, Phase Diagrams of Aqueous Two-Phase Systems with Organic Salts and F68 Triblock Copolymer at Different Temperatures, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 55 (2010) 1158-1165. Doi: <https://doi.org/10.1021/je900581a>.
- [36] H.A. Papazian, P.J. Pizzolato, J. Peng. Observations on the thermal decomposition of some dithionates and sulfites, **Thermochimica Acta**, 5 (1972) 147-152. Doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(72\)85019-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(72)85019-6).
- [37] S. Mamylov, O. Lomovsky, V. Boldyrev. Mechanism of thermal decomposition of lead thiosulphate, **Journal of Thermal Analysis**, 33 (1988) 543-546. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF01913935>.
- [38] W.P. Kilroy. Anaerobic decomposition of sodium dithionite in alkaline solution, **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 42 (1980) 1071-1073. Doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80410-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80410-6).
- [39] M Wayman, W.J. Lem. Decomposition of aqueous dithionite. Part II. A reaction mechanism for the decomposition of aqueous sodium dithionite, **Canadian Journal of Chemistry**, 48 (2011) 782-787. Doi: 10.1139/v70-127.

- [40] K. Telfeyan, A.A. Migdisov, S. Pandey, V.V. Vesselinov, P.W. Reimus. Long-term stability of dithionite in alkaline anaerobic aqueous solution, **Applied Geochemistry**, 101 (2019) 160-169. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.015>.
- [41] A.B.B. Júnior, A.A. Vicente, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório. Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite, **Journal of Materials Research and Technology**, 8 (2019) 4464-4469. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.059>.
- [42] V.M. Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. 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, **Chemical Engineering Journal**, 171 (2011) 9-15. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.015>.
- [43] L.F.S. Gonçalves, N.C.M. Felizberto, K.C. Silva, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase system formed by triblock copolymer + sulfate salt + water at different temperatures, **Fluid Phase Equilibria**, 478 (2018) 145-152. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.09.016>.
- [44] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, L.S. Teixeira, V.M. 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, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 54 (2009) 1894-1898. Doi: <https://doi.org/10.1021/je9000685>.
- [45] V.S. Sampaio, A.N. Alves, E.C. de Souza Júnior, L.A.A. Veríssimo, S.S. Castro, R.C.I. Fontan, C.M. Veloso, S.P.B. Ferrão, R.C.F. Bonomo, Thermodynamic Modeling of Aqueous Two-Phase Systems Composed of Macromolecules and Sulfate Salts at pH 2.0, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 65 (2020) 9-18. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00557>.
- [46] I. Villalobos, Y. Barrueto, K. Garnica, Y.P. Jimenez, Measurement and correlation of phase equilibrium of the aqueous two-phase system formed by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{PEG 4000} + \text{H}_2\text{O}$ at different temperatures, **Journal of Molecular Liquids**, 237 (2017) 372-379. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.071>.
- [47] F. Ahmadi, M. Pirdashti, A.A. Rostami, Density, refractive index and liquid–liquid equilibrium data of polyethylene glycol 3000 + potassium formate + water at different pH values, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 26 (2018) 168-174. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.003>.

- [48] B.G. Alvarenga, L.S. Virtuoso, N.H.T. Lemes, L.A. da Silva, A.F. Mesquita, K.S. Nascimento, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Measurement and Correlation of the Phase Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Composed of Polyethylene(glycol) 1500 or 4000 + Sodium Sulfite + Water at Different Temperatures, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 59 (2014) 382-390. Doi: <https://doi.org/10.1021/je400843e>.
- [49] A. Haghtalab, M. Joda, Modification of NRTL-NRF model for computation of liquid–liquid equilibria in aqueous two-phase polymer–salt systems, **Fluid Phase Equilibria**, 278 (2009) 20-26. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.12.006>.
- [50] Y.T. Wu, D.Q. Lin, Z.Q. Zhu, Thermodynamics of aqueous two-phase systems—the effect of polymer molecular weight on liquid–liquid equilibrium phase diagrams by the modified NRTL model, **Fluid Phase Equilibria**, 147 (1998) 25-43. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00249-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00249-0).
- [51] F.S. Santos, S.G. d'Ávila, M. Aznar, Salt effect on liquid–liquid equilibrium of water+1-butanol+acetone system: experimental determination and thermodynamic modeling, **Fluid Phase Equilibria**, 187-188 (2001) 265-274. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00541-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00541-6).
- [52] R.A.G. Sé, M. Aznar, Liquid-liquid equilibrium of the aqueous two-phase system water + PEG 4000 + Potassium phosphate at four temperatures: experimental determination and thermodynamic modeling, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 47 (2002) 1401-1405. Doi: <https://doi.org/10.1021/je020047v>.
- [53] B. Xu, W; Kong, Q. Li, Y. Yang, T. Jiang, X. Liu. A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution, **Metals**, 7 (2017) 222. Doi: <https://doi.org/10.3390/met7060222>.
- [54] D.M. Muir. A review of the selective leaching of gold from oxidised copper–gold ores with ammonia–cyanide and new insights for plant control and operation, **Minerals Engineering**, 24 (2011) 576-582. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.022>.
- [55] T.B. Hendry-Hofer, P.C. Ng, A.E. Witeof, S.B. Mahon, M. Brenner, G.R. Boss, V.S. Bebarta. A Review on Ingested Cyanide: Risks, Clinical Presentation, Diagnostics, and Treatment Challenges, **Journal of Medical Toxicology**, 15 (2019) 128-133. Doi: [10.1007/s13181-018-0688-y](https://doi.org/10.1007/s13181-018-0688-y).
- [56] E. Jaszczak, Ż. Polkowska, S. Narkowicz, J. Namieśnik. Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges, **Environmental Science and Pollution Research International**, 24 (2017) 15929-15948. Doi: [10.1007/s11356-017-9081-7](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9081-7).

[57] N. Schaeffer, M. Gras, H. Passos, V. Mogilireddy, C.M.N. Mendonça, E. Pereira, E. Chainet, I. Billard, J.A.P. Coutinho, N. Papaiconomou. Synergistic Aqueous Biphasic Systems: A New Paradigm for the “One-Pot” Hydrometallurgical Recovery of Critical Metals, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 7 (2019) 1769-1777. Doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05754>

Capítulo 3

APLICAÇÃO DE SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO REDUTOR NA PURIFICAÇÃO DE COBALTO A PARTIR DE LIXIVIADO DE BATERIA NÍQUEL METAL HIDRETO

Principais termos:

- Novos sistemas aquosos bifásicos constituídos pelo copolímero tribloco L64 e sais redutores.
- Purificação de cobalto, um metal altamente estratégico.
- Transição de uma economia linear para uma economia circular.

Palavras-chave: Sistemas aquosos bifásicos, copolímero tribloco, sais redutores, cobalto, purificação, lixo eletrônico, sustentabilidade.

3.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O cobalto é um dos metais mais versáteis e mais utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias [1, 2, 3]. Tal versatilidade pode ser atribuída as propriedades físicas e químicas diferenciadas deste metal entre as quais podemos destacar (i) o fato de ser classificado como um ácido duro na escala de ácidos e bases de Pearson, o que lhe confere resistência a corrosão [4] (ii) o fato de possuir o ponto de Curie mais alto conhecido, o que demonstra sua capacidade de produção de ímãs permanentes [5] (iii) o fato de ser o responsável por conferir estabilidade térmica e grande densidade de energia as baterias [6] (iv) a grande faixa de estados de oxidação em que pode ser encontrado, justificando, por exemplo, a comum aplicação deste metal como catalizador em reações químicas [7,8].

A revolução tecnológica experimentada pela sociedade moderna fez com que saíssemos da “era do estático” para a “era do portátil”. Devido a isso, cada vez mais bens de consumo alimentados por baterias vêm sendo desenvolvidos pela indústria como por exemplo laptops, celulares, tablets, barbeadores elétricos, escovas de dente elétricas e muitos outros. Porém, todo este desenvolvimento de portáteis cruza em algum ponto do processo fabril com a produção e disponibilidade do cobalto no planeta uma vez que a principal aplicação para o cobalto tem sido seu uso como matéria prima na confecção de baterias recarregáveis com cerca de 62% de toda produção mundial de cobalto sendo empregada para esta finalidade [9].

A problemática levantada no parágrafo anterior pode ser melhor compreendida analisando o crescimento na produção e o aumento do valor de mercado do cobalto na última década [5]. Esta tendência de aumento e oscilação de valores e produção do metal em função do desenvolvimento tecnológico pode ser observada na Figura 3.1.

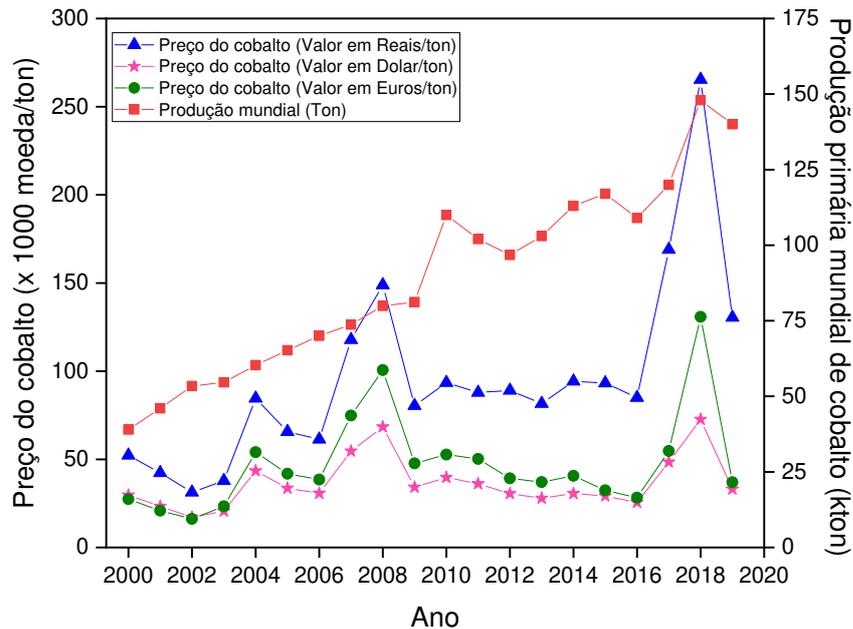


Figura 3.1. Histórico da produção primária mundial de cobalto e a evolução do preço de mercado deste metal na última década levando em consideração a moeda nacional e as principais moedas mundiais. Os valores de cada moeda foram corrigidos de acordo com o preço médio anual da mesma (dados compilados de Kelly et al. [10], USGS,xxxx [11].).

Devido a demanda crescente de cobalto pela indústria, possíveis interrupções na cadeia de fornecimento deste metal podem acontecer e as consequências disso seriam basicamente o grande aumento do preço de mercado do metal e até mesmo a falta deste em alguns setores da indústria. Van den Brink, *et. al.* [12] destacam em seu estudo sobre a cadeia mundial de fornecimento do cobalto e os riscos de fornecimento que existe uma alta probabilidade de o fornecimento de cobalto oriundo da mineração primária no mundo colapsar devido à grande demanda deste metal principalmente no setor de baterias. Podemos validar o argumento levantado pelos autores através de duas perspectivas que convergem a uma maior produção de baterias no mundo. O primeiro ponto é o aumento exponencial de bens de consumo portáteis que usam a bateria como fonte de armazenamento de energia. O segundo ponto são os apelos ambientais relacionados a diminuição do uso de combustíveis fósseis. Esse último tema ganhou mais força após o acordo de Paris firmado em 2015 fazendo com que os países buscassem o progresso tecnológico através de fontes energéticas que não envolvessem a emissão de gases tóxicos na atmosfera [13,14].

Logo, dada a importância do cobalto para a manufatura dos principais bens de consumo modernos, as projeções de aumento no consumo deste metal e as previsões de falta

desta matéria prima em um futuro não tão distante é imprescindível que fontes secundárias de cobalto sejam exploradas num esforço de fazer com que esta matéria prima não se esgote. Dentro deste cenário, o lixo eletrônico tem se mostrado a principal fonte alternativa deste metal [9]. A literatura reporta que cerca de 68% de todo material elétrico e eletrônico é destinado a aterros sanitários [15]. Essa atitude além de poluir ainda mais o meio ambiente, desperdiça quantidades preciosas de cobalto e outros metais que poderiam ser recuperados e devolvidos para as indústrias.

Por esses motivos este trabalho, que se une a tantos outros na vanguarda científica para tentar recuperar metais de lixo eletrônico, objetivou explorar o potencial de novos sistemas aquosos bifásicos (SABs) redutores na purificação de cobalto utilizando o complexante 1-nitroso-2-naftol. Estudos sobre a melhor quantidade de complexante e efeito do eletrólito formador foram realizados.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo Geral

Explorar as características e o comportamento de novos sistemas aquosos bifásicos redutores quando aplicados na purificação de cobalto via processo hidrometalúrgico.

3.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência dos parâmetros quantidade de complexante, diluição do lixiviado, efeito do eletrólito formador e efeito do comprimento da linha de amarração sobre a eficiência na extração de cobalto para a fase superior dos sistemas aquosos bifásicos redutores.
- Obtenção dos parâmetros porcentagem de extração e coeficiente de distribuição para todos os metais.
- Obtenção do fator de separação (β) entre o cobalto e todos os metais e avaliar o aumento do mesmo após a aplicação de uma extração sequencial de três etapas.

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 Materiais e Reagentes

Todos os reagentes de grau analítico utilizados neste trabalho e suas principais características são mostrados na Tabela 3.1. Água deionizada (Millipore Corp., Massachusetts, USA) foi utilizada no preparo de todas as soluções. As baterias níquel metal hidreto utilizadas neste trabalho foram obtidas em pontos de coleta e descarte de lixo eletrônico situados nos comércios locais da cidade de Viçosa, Minas Gerais – Brasil.

Tabela 3.1. Nome, fórmula molecular, número CAS, fornecedor e pureza dos reagentes químicos.

Reagente	Fórmula molecular	CAS number	Fornecedor	Pureza / % (w/w)
L64	$H[(EO^{\dagger})_{13}(PO^{\ddagger})_{30}(EO)_{13}]OH$	9003-11-6	Sigma-Aldrich	> 99
Ditionito de sódio	$Na_2S_2O_4$	7775-14-6	Sigma-Aldrich	> 82
Sulfito de sódio	Na_2SO_3	7757-83-7	Vetec	> 97
Tiosulfato de sódio	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	7772-98-7	Vetec	> 99
1-nitroso-2-naftol (1N2N)	$ONC_{10}H_6OH$	131-91-9	Merck	>97%

$^{\dagger}EO = [OCH_2CH_2]$ and $^{\ddagger}PO = [OCH(CH_3)CH_2]$

3.3.2 Instrumentação

Uma balança analítica (Shimadzu, AY 220, incerteza de $\pm 0,0001$ g) foi utilizada para as medidas de todas as massas durante os estudos. Para manter os sistemas aquosos bifásicos na temperatura desejada durante a realização dos experimentos utilizou-se um banho termostático (MARCONI, MA 184, incerteza de $\pm 0,1$ K) e para acelerar o processo de separação das fases uma centrífuga (Thermo Scientific, HARAEUS MEGAFUGE 11R) foi utilizada. Um espectrômetro de absorção molecular UV/VIS (UV-2550, SHIMADZU, JAPÃO) foi utilizado para medidas de espectros quando necessário. As concentrações dos metais na fase superior e/ou na fase inferior de todos os estudos envolvidos neste trabalho foram determinadas via espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS, AA240, VARIAN) e/ou espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES, 4100, AGILENT TECHNOLOGIES Inc.). As condições instrumentais utilizadas na determinação de

cada metal tanto no FAAS quanto no MP-AES são mostradas nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2. Condições experimentais do FAAS para a quantificação dos metais.

Elemento	Comprimento de onda/ nm	Corrente da lâmpada/ mA	Largura da fenda/ nm	Composição da chama ar/acetileno/L min ⁻¹
Co	240,7	7	0,2	13,5/1,5
Mn	279,5	5	0,2	13,5/1,5

Tabela 3.3. Condições experimentais do MP-AES para a quantificação dos metais.

Elemento	Comprimento de onda/ nm	Posição da Janela	Pressão do nebulizador (kPa)
Ni	352,454	0	160
La	394,910	10	140

3.3.3 Desmantelamento das baterias

Antes de serem desmanteladas, todas as baterias níquel metal hidreto (NiMH) foram descarregadas com a ajuda de um pequeno motor elétrico. Após a total descarga, o invólucro plástico foi retirado manualmente e o “case” metálico foi retirado com a ajuda de um pequeno alicate. Após a retirada dos itens anteriores o “slurry”, ou seja, a pasta aderida ao cátodo e ânodo foi raspada com a ajuda de uma espátula e coletada. Após repetir o procedimento para todas as baterias obteve-se um único pó negro pela junção de todos os resíduos coletados.

3.3.4 Lixiviação das baterias

O pó negro obtido das baterias NiMH foi submetido a uma lixiviação com ácido sulfúrico por 3 horas. O procedimento foi realizado em refluxo com o auxílio de um condensador de bolas em um sistema composto de balão de fundo redondo de três bocas inserido em uma capsula de porcelana contendo glicerina, este aparato pode ser visto na Figura 3.2. Foram adicionados ao balão 4,0 g de pó negro e 40 mL de solução de ácido sulfúrico 3,0 mol L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante todo o processo e a temperatura

foi mantida em 95 °C com o auxílio de uma chapa de aquecimento [16]. O lixiviado obtido foi filtrado, transferido para um recipiente adequado e armazenado. A partir deste lixiviado obtido foram feitas todas as diluições do trabalho.



Figura 3.2. Aparato para lixiviação em refluxo do pó negro obtido das baterias NiMH.

3.3.5 Sistemas aquosos bifásicos utilizados para separação de cobalto

Neste trabalho foram utilizados SABs compostos pela macromolécula PEO₁₃-PPO₃₀-PEO₁₃ (L64) e os sais (tiosulfato, sulfito ou ditionito) de sódio na temperatura de 298,2 K e pressão atmosférica padrão de 101,3 kPa. No geral, foram avaliadas duas linhas de amarração para o SAB composto por tiosulfato de sódio e uma para os SABs compostos por ditionito de sódio e sulfito de sódio. As composições dos sistemas investigados neste estudo para separação de cobalto são mostradas na Tabela 3.4. Em todos os experimentos a água foi substituída pelo lixiviado de baterias NiMH diluído. Conforme o sistema selecionado para o estudo, adicionou-se a um tubo de centrífuga quantidade conhecida de sal, de lixiviado, de copolímero L64 e, quando necessário, solução de 1N2N preparada em solvente L64 puro (para os testes envolvendo o uso de complexante) de modo a manter a composição do sistema iguais às aquelas mostradas na Tabela 3.4.

Após as adições dos componentes/soluções, o tubo de centrífuga foi fechado, agitado em vórtex por 20 segundos, centrifugado a 12000 RPM por 15 minutos e deixado descansar em banho termostático à 25,0 °C por uma hora. Após esse período as fases foram recolhidas e devidamente armazenadas para posteriormente serem quantificadas.

Tabela 3.4. Composição dos sistemas estudados na separação de cobalto à 298,2 K

LA	global			fase superior (FS)			fase inferior (FI)			CLA*
	% Pol.	% Sal	% Água	% Pol.	% Sal	% Água	% Pol.	% Sal	% Água	
298,2 / K										
L64 + tiosulfato de sódio + água										
1	25,52	7,40	67,07	36,88	4,71	58,41	0,24	11,21	87,11	37,21
2	23,72	7,04	69,25	45,15	3,66	51,19	0,20	12,68	88,55	45,84
L64 + sulfito de sódio + água										
2	24,33	5,19	70,48	44,76	1,65	53,58	0,19	9,27	90,54	45,21
L64 + ditionito de sódio + água										
2	22,12	8,78	69,10	43,75	4,44	51,81	0,21	12,83	86,96	44,33

*CLA: comprimento de linha de amarração

3.3.6 Estudo da diluição do lixiviado

Visando obter condições experimentais que fornecessem SABs com fases inferior e superior bem definidas, não distorcidas, límpidas e sem precipitação para separação de cobalto a partir do lixiviado de bateria NiMH, realizou-se um estudo da diluição do lixiviado. Para este estudo, escolheu-se o sistema de L64 + tiosulfato de sódio + água no CLA 37,21 % (m/m), sendo a água substituída diretamente pelo lixiviado diluído. Foram escolhidos fatores de diluição de 25, 50, 75, 100 e 150 vezes para o lixiviado de baterias NiMH.

3.3.7 Estudo do eletrólito

Neste estudo foram avaliados os três sistemas L64 + (tiosulfato, ditionito, sulfito) de sódio + lixiviado nos CLAs 45,84, 45,21 e 44,33 % (m/m), respectivamente. A palavra lixiviado aqui remete ao lixiviado de bateria NiMH 150 vezes diluído a menos que explicitamente especificado.

3.3.8 Estudo da quantidade de complexante

Para o estudo da quantidade de complexante foram analisados dois sistemas redutores: L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado nos CLAs 37,21 e 45,85 % (m/m) e L64 + ditionito de sódio + lixiviado no CLA 44,33 % (m/m). Foram adicionados aos sistemas quantidades 1N2N a partir de uma solução 24 mmol kg⁻¹ preparada em solvente L64 que correspondiam a uma razão em número de mols igual a 0, 3, 5 e 10 em relação ao número de mols total de cobalto no SAB. A palavra lixiviado aqui remete ao lixiviado de bateria NiMH 150 vezes diluído a menos que explicitamente especificado.

3.3.9 Purificação de Co a partir do lixiviado de bateria NiMH

Inicialmente, preparou-se uma solução de composição idêntica à da fase inferior do sistema de L64 + tiosulfato de sódio + água no CLA 37,21 % (m/m). Para o preparo desta solução utilizou-se água deionizada. A um recipiente foram adicionados 0,048 g de L64, 16,426 g de água e 3,537 g de tiosulfato de sódio. O recipiente foi fechado e os reagentes foram misturados. A solução foi armazenada de maneira adequada. Esta solução possuía exatamente 11,21 % (m/m) de tiosulfato de sódio, 0,24 % (m/m) de L64 e 87,11 % (m/m) de água. Para facilitar esta solução foi chamada de “FI BRANCA”.

O estudo da purificação do cobalto ocorreu por meio de um procedimento de extração múltipla realizada em três etapas. Inicialmente 0,742 g de L64, 5,806 g de lixiviado de bateria NiMH, 1,004 g de tiosulfato de sódio e 0,742 g de solução de 1N2N preparada em solvente L64 puro foram adicionados a um tubo de centrífuga. O tubo foi fechado, agitado em vórtex por 20 segundos, centrifugado por 15 minutos a 12000 RPM e deixado descansar em banho termostático por uma hora. Este primeiro SAB obtido foi chamado de “S1”.

Posteriormente, em um outro tubo, foram colocados 3,320 g de fase superior do SAB S1 e 3,320 g de FI BRANCA. Novamente o tubo foi agitado, centrifugado e deixado em banho de maneira idêntica ao já descrito acima. Após todo o processo, obteve-se um segundo SAB que foi chamado de “S2”.

Por fim, em um terceiro tubo, foram colocados 2,052 gramas de fase superior do SAB S2 e 2,053 g de FI BRANCA. Então, o tubo foi agitado, centrifugado e deixado em banho de maneira idêntica ao já descrito acima. Este SAB foi chamado “S3”. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Alíquotas das 9 fases superiores e das 9 fases inferiores geradas após todo este processo foram coletadas e devidamente diluídas para quantificar os metais de interesse, sendo eles: cobalto, níquel, lantânio e manganês. As quantificações foram feitas por MP-AES ou FAAS.

3.3.10 Eficiência da extração

A eficiência da extração de todos os metais analisados neste estudo foi avaliada pela porcentagem de extração (%E) de cada um deles no SAB. O cálculo da %E deu-se através da Eq.(3.1):

$$\%E = \left(\frac{Q_{Fase}^{metal}}{Q_{total}^{metal}} \right) \times 100 \quad \text{Eq.(3.1)}$$

Onde Q_{total}^{metal} é a quantidade de metal total em miligramas colocado no sistema aquoso bifásico e Q_{Fase}^{metal} é a quantidade de metal na fase (superior ou inferior) também em miligramas. Além deste parâmetro a eficiência da extração dos metais também foi avaliada através do coeficiente de distribuição (D_m) e do fator de separação (β) dos metais. Como durante este estudo trabalhou-se somente com massas iguais de fase superior e inferior, o D_m foi calculado através da Eq.(3.2).

$$D_m = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad \text{Eq.(3.2)}$$

E por sua vez, o fator de separação (β) entre os metais foi calculado através da Eq. (3.3) fazendo uso dos coeficientes de distribuição (D_a e D_b) dos metais.

$$\beta_{ab} = \frac{D_a}{D_b} \quad \text{Eq.(3.3)}$$

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Estudo da diluição do lixiviado

Através de uma profunda revisão da literatura foi possível constatar que soluções aquosas de sais como o tiosulfato, sulfito e ditonito de sódio são muito sensíveis em condições de baixo pH [17,18,19]. Apesar destes estudos que relatam diversas reações de decomposição sofridas por esses sais em meio ácido e de alguns outros que relatam reações de complexação do tiosulfato por exemplo, com metais terras-raras, não foi encontrado nenhuma comprovação literária de que este processo de degradação ou de complexação pudesse acontecer e/ou atrapalhar a partição dos metais nas condições dos sistemas aquosos bifásicos [17,20].

Antes de partir para o estudo da diluição do lixiviado foi necessário decidir em qual sistema faríamos os testes de otimização. Buscando analisar qual sistema tinha mais estabilidade e maior potencial para extrair cobalto foram feitos testes nos sistemas de tiosulfato, sulfito e ditonito nos CLAs 45,84, 45,21 e 44,33 % (m/m), respectivamente. Esses CLAs foram escolhidos devido a sua proximidade. Isso é uma prática comum de ser feita quando se quer comparar a efetividade de diferentes SABs frente a um analito específico [21]. O teste consistiu em adições progressivas de uma solução de cobalto com concentração de $51,40 \text{ g kg}^{-1}$ no sistema e o monitoramento de seu comportamento. Os resultados deste teste preliminar são mostrados na Figura 3.3. No SAB que possuía o tiosulfato de sódio como eletrólito formador não foi observado a formação de precipitado, diferente dos demais SABs. Além disso, este sistema foi o que mais resistiu a altas concentrações do analito de interesse (cobalto) sem sofrer alterações bruscas como pode ser observado na Figura 3.3 pelas crescentes adições da solução concentrada. Por isso, o SAB constituído por tiosulfato foi escolhido para a continuidade dos estudos. O estudo da influência da diluição do lixiviado foi realizado em um CLA menor, 37,21% (m/m), pois isso acarretaria um menor consumo de reagentes na aplicação do SAB para a purificação de cobalto.

O estudo da diluição do lixiviado levou em conta fatores de diluição da ordem de 10, 25, 50, 100 e 150 vezes. A prática da diluição de lixiviados quando SAB é utilizado, embora não seja o melhor caminho para extração, pois demanda adição de água, é ainda sustentável para a recuperação de metais a partir de lixiviados de baterias quando comparado a tradicional extração por solvente. Alguns autores têm adotado a prática de diluição do lixiviado de bateria para melhorar a eficiência de separação do metal de interesse [22, 23, 24, 25]. Na Figura 3.4 é

possível observar os resultados dos testes de formação de sistema bifásico utilizando o lixiviado nos variados fatores de diluição considerados.

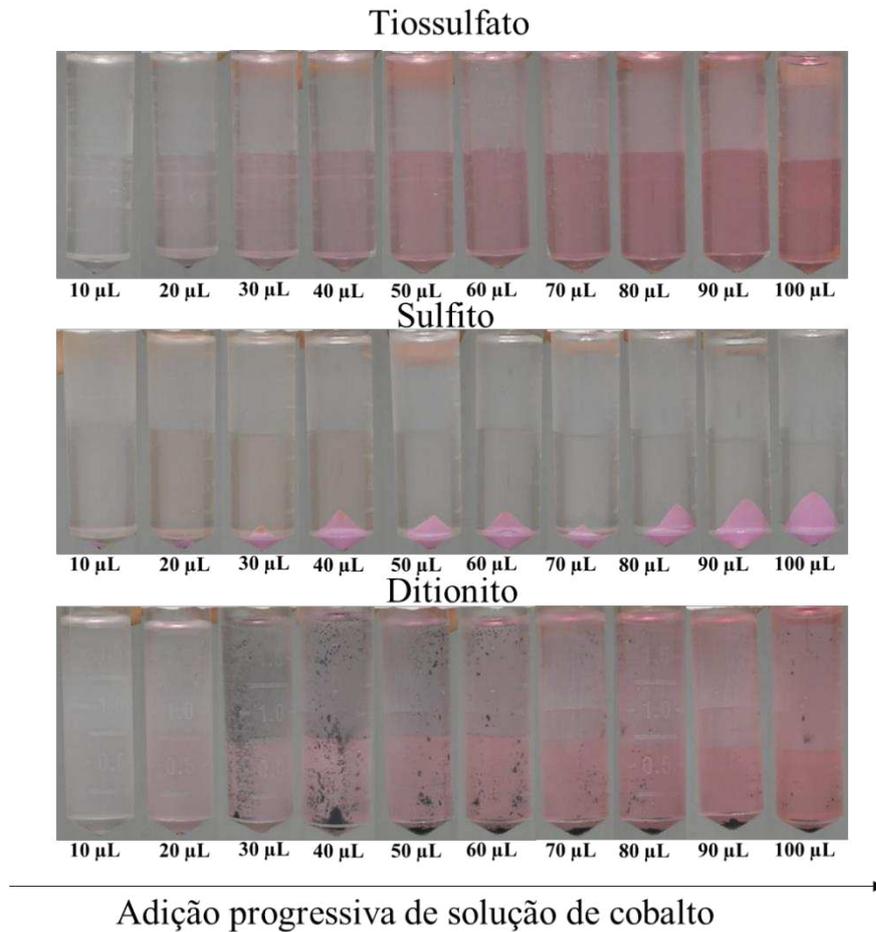


Figura 3.3. Teste preliminar para a extração de cobalto feito com o sistema L64 + (tiosulfato, sulfito e ditionito) de sódio + água com adições progressivas de solução aquosa de cobalto no CLA próximo a 45% (m/m).

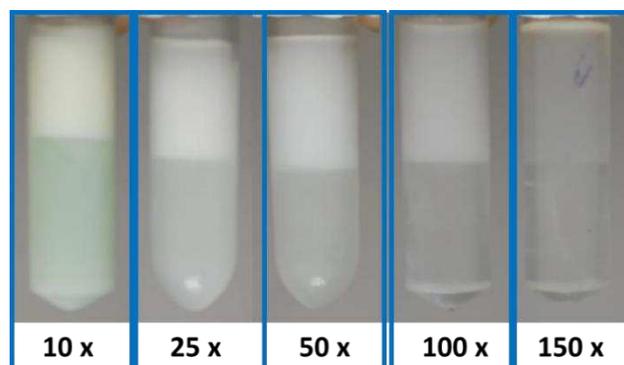
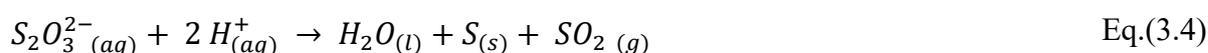


Figura 3.4. Diluição do lixiviado de bateria NiMH para a formação do sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado diluído no CLA próximo a 37% (m/m).

Nota-se que em diluições menores (10 a 100x) existe uma turvação muito mais pronunciada do sistema, distorção de fase e a sedimentação de um sólido no fundo dos frascos.

O aparecimento de sólido suspenso ou precipitado no SAB com lixiviado menos diluído pode ser explicado pois é conhecido da literatura que ocorre a decomposição do ânion tiosulfato em meio ácido devido a oxidação dele. A oxidação do ânion tiosulfato passa pela formação de produtos intermediários chamados de politionatos ($S_n(SO_3)_2^{2-}$) e termina com a formação de enxofre elementar coloidal. Além disso, a cinética de decomposição torna-se mais rápida à medida que acidez do meio aumenta [17]. Uma proposta de reação geral para o fenômeno observado nos SABs contendo lixiviado diluído de 10 a 100 x (Figura 3.4) é mostrada na Eq.(3.4):



O fato do tiosulfato possuir uma cinética de decomposição mais lenta em maiores fatores de diluição nos permitiu fazer algumas conjecturas e chegar à conclusão que a maior estabilidade e a melhor resposta ocorreram quando o fator de diluição era de no mínimo 150 vezes. Por isso, para os estudos iniciais da extração de cobalto utilizando os sistemas redutores descritos neste trabalho, escolheu-se trabalhar com o lixiviado diluído 150 vezes. É importante salientar que não foram encontrados na literatura relatos que indiquem a coprecipitação de metais a partir da degradação do tiosulfato. Logo, aparentemente, não existe nenhum fator que impossibilite os estudos em menores diluições. Uma vez escolhido o fator de diluição para a sequência do trabalho, o lixiviado diluído 150 vezes foi quantificado e a concentração dos metais de interesse obtida é mostrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Concentração dos metais de interesse no lixiviado de bateria NiMH

Metal	Concentração no lixiviado / (mg kg⁻¹)
Cobalto	18,1 ± 0,1
Níquel	271 ± 4
Lantânio	52,6 ± 0,5
Manganês	17,8 ± 0,5

3.4.2 Estudo do eletrólito

Existem vários parâmetros que podem influenciar a eficiência de extração de um analito quando um sistema aquoso bifásico é empregado. Alguns deles são CLA, a temperatura, a natureza da macromolécula e a natureza do eletrólito [26]. Uma vez que parte desta pesquisa consistiu na determinação dos dados de equilíbrio de três sistemas aquosos bifásicos com diferentes eletrólitos redutores e a mesma macromolécula, foi possível analisar influência do CLA e do eletrólito na extração de cobalto.

Sabe-se que as fases de um SAB possuem diferentes propriedades termodinâmicas intensivas e que essa diferença pode ser expressa de forma quantitativa através do CLA [27]. Por isso, neste caso, foram estudados os sistemas de L64 + (tiosulfato, ditionito e sulfito) de sódio em CLAs próximos de modo a submeter o analito dentro do sistema a razões entre as propriedades intensivas da fase superior e propriedades intensivas da fase inferior praticamente constantes. Isso nos permite ter um fator de comparação real entre os sistemas e assim inferir, frente aos resultados, qual SAB possui a melhor performance na extração do cobalto.

A Figura 3.5 mostra os resultados dos testes de formação de sistema bifásico para os SABs L64 + (tiosulfato, sulfito e ditionito) de sódio + lixiviado nos CLAs 45,84, 45,21 e 44,33 % (m/m), respectivamente.

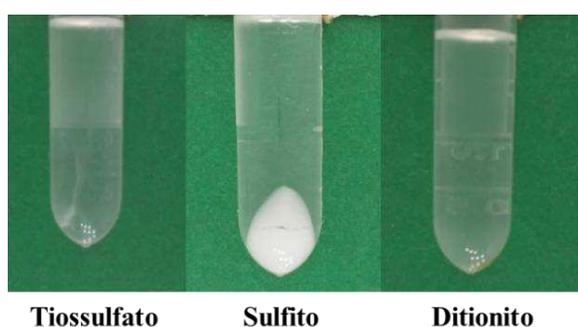


Figura 3.5. Sistemas formados por L64 + (tiosulfato, sulfito e ditionito) de sódio + lixiviado de bateria NiMH com CLA de 45,84, 45,21 e 44,33 % (m/m), respectivamente.

A partir da figura acima é possível observar que em todos os casos houve algum grau de precipitação. Sem dúvidas o SAB que demonstrou a pior resposta ao ambiente químico contendo o lixiviado foi aquele que possuía como eletrólito formador o sulfito de sódio. Alguns estudos encontrados na literatura destacam a instabilidade do ânion sulfito em soluções aquosas devido a oxidação dele por exemplo, pelo próprio oxigênio dissolvido no meio [28,29]. Ainda, o SAB havia sido preparado de modo a fornecer fases em proporção 1:1 e o que se observou no

SAB contendo sulfito foi uma completa distorção das fases, com uma fase superior muito maior que a inferior. Frente aos empecilhos destacados, os sistemas de tiosulfato e ditonito de sódio foram os escolhidos para dar sequência aos estudos neste primeiro momento.

3.4.3 Estudo da quantidade de complexante

Uma vez que os dois melhores sistemas foram escolhidos, a porcentagem de extração de cobalto ($\%E_{Co}$) para a fase superior destes sistemas foi obtida. Os resultados de $\%E_{Co}$ encontrados para os sistemas formados por tiosulfato de sódio e ditonito de sódio nos CLAs 45,84 e 44,33 % (m/m), respectivamente, podem analisados à luz dos dados mostrados nas Figuras 3.6 e 3.7.

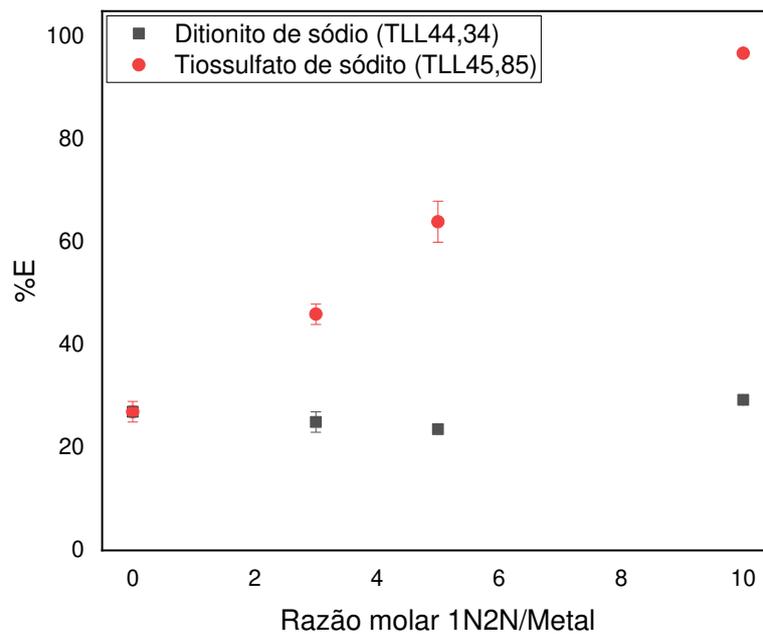


Figura 3.6. Porcentagem de extração em função da quantidade de 1N2N adicionado aos sistemas de L64 + (tiosulfato ou ditonito) de sódio + lixiviado no CLA próximo a 45 % (m/m).

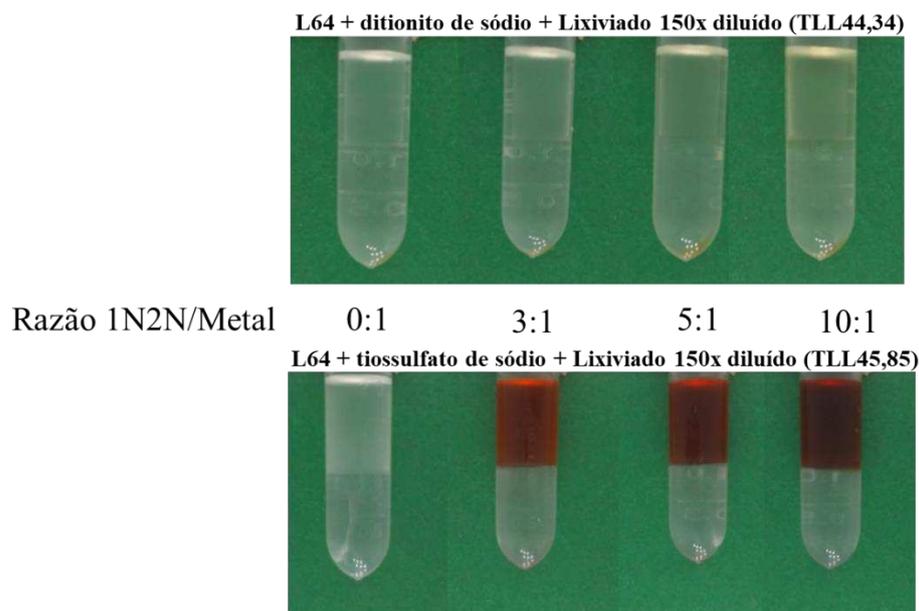


Figura 3.7. Comparação entre os sistemas aquosos bifásicos compostos pelo eletrólito formador tiossulfato de sódio e ditionito de sódio e as adições de complexante analisadas neste estudo.

Como pode ser observado da Figura 3.6 os dois SABs não possuem uma alta capacidade para extrair cobalto para a fase superior, uma vez que apenas 27 % de cobalto é extraído nos dois SABs na ausência de complexante. Esses resultados são semelhantes aos encontrados na literatura, os quais demonstram que é necessária a presença de um agente complexante para extrair espécies metálicas. Isto porque os cátions metálicos têm mais afinidade pela fase rica em eletrólito, que neste caso é a fase inferior [30, 31,32].

Os complexantes na maioria dos casos são compostos orgânicos com características predominantemente hidrofóbicas. Uma vez que os SABs utilizados neste estudo possuem uma fase superior rica em L64 que, por sua vez, forma micelas com núcleo hidrofóbico, temos que há um grande potencial da fase superior em interagir com os complexantes e assim promover a migração do metal de interesse para esta fase via formação de complexo hidrofóbico ou aniônico metal-complexante [33,34].

Uma vez que o objetivo deste trabalho é estudar a extração de cobalto nos SABs redutores aqui propostos, e posteriormente achar uma melhor forma de purificar este metal de alto interesse para a indústria, a escolha de um complexante ideal visando melhorar a porcentagem de extração do cobalto para a fase superior é muito importante. Neste contexto, a literatura reporta o uso de alguns compostos orgânicos interessantes e que tem mostrado uma excelente interação com o cobalto, entre eles o 1-nitroso-2-naftol (1N2N) [33]. O 1N2N é um dos complexantes mais utilizados para a extração de cobalto devido a sua alta seletividade por

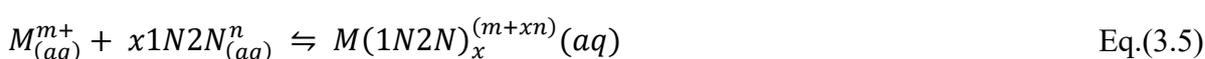
cobalto em detrimento de outros concomitantes [35]. Por isso, este foi o complexante escolhido para ser usado neste trabalho.

Diferentes quantidades de 1N2N foram adicionadas ao SAB visando maximizar a extração do cobalto. Desta forma, o 1N2N foi empregado nos sistemas de tiosulfato e ditionito em razões n° de mol de complexante/n° de mol de metal iguais a 0, 3, 5 e 10.

O SAB contendo ditionito de sódio, a princípio, não se mostrou uma alternativa interessante para extrair cobalto com o auxílio do 1N2N. Devido ao seu forte caráter redutor, à medida que o complexante foi sendo adicionado ao mesmo houve uma nítida degradação do composto 1N2N que pode ser observada pelo desaparecimento da cor vermelha característica do complexo formado entre Co-1N2N (Figura 3.7).

O SAB formado por tiosulfato de sódio, por sua vez, não mostrou sinais de degradação frente as crescentes adições de moléculas de complexante no SAB (Figura 3.7). A tendência crescente na porcentagem de extração de cobalto (Figura 3.6) à medida que a razão 1N2N/metal cresce no sistema de tiosulfato torna mais evidente que o fenômeno da complexação ocorreu e ajuda a confirmar a ideia de que não houve degradação aparente neste segundo caso.

O 1N2N forma um complexo com o cobalto em uma proporção de 3:1, ou seja, são necessárias 3 moléculas de 1N2N para complexar um cátion cobalto em solução [36]. O processo global envolvido na formação do complexo entre um metal e o 1N2N pode ser ilustrado através das relações genéricas abaixo:



Onde a constante de formação termodinâmica para o processo de formação do complexo é dada por:

$$K_{M(1N2N)_x^{(m+xn)}}^\theta = \frac{\gamma_{M(1N2N)_x^{(m+xn)}} \cdot [M(1N2N)_x^{(m+xn)}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{1N2N^n} \cdot [1N2N^n]^x} \quad \text{Eq.(3.6)}$$

Nas Eq.(3.5) e (3.6) descritas anteriormente chamamos n de carga líquida do complexante, que irá variar de acordo com o pH. O símbolo γ_x representa o coeficiente de atividade de uma determinada espécie X (que pode ser o metal, o ligante ou o próprio complexo

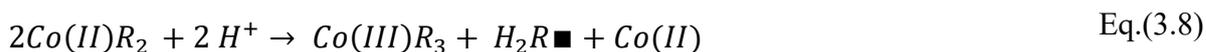
metal-ligante) e $[X]$ é a concentração em mol por litro das espécies X naquele ambiente químico.

O cobalto no sistema está provavelmente complexado com o 1N2N não na forma de cátion bivalente, mas sim na forma de cátion trivalente o que é demonstrado pela cor do complexo avermelhado como pode ser observado na Figura 3.8 [36].



Figura 3.8. Sistema composto por L64 + Tiosulfato de sódio + lixiviado com adição de 1N2N em proporção molar 10:1 para cobalto.

A formação do complexo Tris(1-nitroso-2-naftol)Cobalto em meio de solvente orgânico acidificado inicialmente se dá pela complexação do cátion bivalente de cobalto com complexante (1N2N) e posteriormente pela transformação deste último em um radical livre acompanhada da inserção de mais um ligante ao cátion de cobalto que é oxidado ao estado trivalente no meio[36,37]. Para descrever melhor este processo podemos representar o 1N2N como HR (onde H representa o hidrogênio fenólico ácido e R o restante da cadeia) e em seguida representar o processo conforme as Eq.(3.7) e (3.8).



Este processo explica, entre outras coisas, porque um excesso de reagente é necessário para complexar e extrair todo o cobalto da fase inferior para a fase superior. Para o sistema de tiosulfato de sódio observa-se da Figura 3.6 que quando a razão molar entre 1N2N e metal foi igual a 3, apenas 46 % do cobalto foi extraído para a fase superior. Entretanto, quando havia excesso de complexante no meio e a razão atingiu o valor de 10, 97 % do cobalto foi extraído para a fase superior.

Este excesso é necessário pois, de acordo com o processo explicitado acima, moléculas de complexante são “degradadas” na segunda etapa de formação do complexo formando radicais livres. Desta forma, sobra apenas uma parte do total adicionado quando a proporção era teórica de 3:1 que tem a tarefa de formar o complexo Tris(1-nitroso-2-naftol)Cobalto e, evidentemente, não é o suficiente pois a razão já não é mais estequiométrica de 3:1. Além disso, podem ocorrer reações laterais em menor extensão entre o 1N2N e outros metais presentes no sistema (níquel, por exemplo) que também fazem com que parte das moléculas do complexante não sejam direcionadas totalmente para a complexação do cobalto uma vez que não se trata de um complexante específico, mas sim seletivo embora a afinidade pelo cobalto seja mais pronunciada.

Visando consubstanciar nossos argumentos quanto a formação do complexo Co-1N2N e sua extração para a FS do SAB, foram obtidos espectros UV-VIS tanto de uma fase superior contendo apenas o 1N2N não complexado quanto da fase superior contendo o complexo Tris(1-nitroso-2-naftol)Cobalto. Os espectros obtidos foram comparados com aqueles já existentes na literatura de modo a confirmar a identidade dos compostos estudados. Primeiramente, na Figura 3.9 é possível observar a comparação do nosso espectro (A) com o espectro obtido por Shar & Soombro [38] (B) em relação ao 1-nitroso-2-naftol puro.

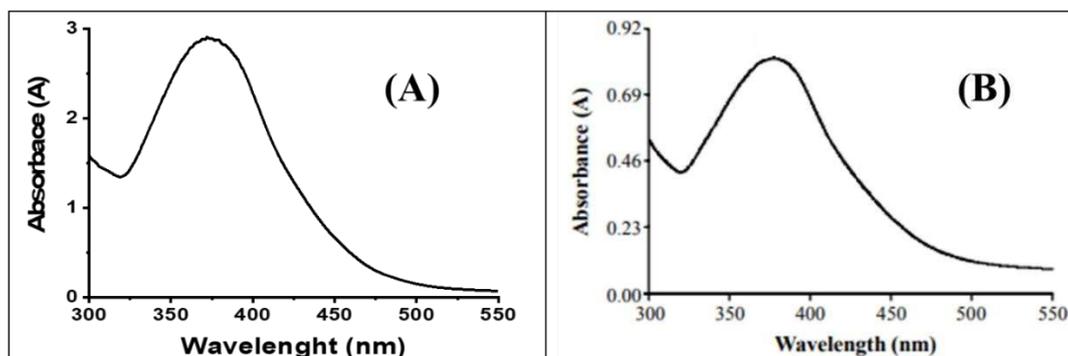


Figura 3.9. Espectros de absorção molecular na região do UV-VIS do composto 1-Nitroso-2-Naftol puro (A) Obtido neste estudo (B) Obtido nos Estudos de Shar & Soombro [38].

Como pode ser observado a partir da figura acima, os espectros apresentam um perfil muito similar. O espectro (A) mostrou uma absorbância máxima em comprimento de onda (λ_{max}) de 372 nm, já o espectro (B) mostrou seu máximo de absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 377$ nm. Vale salientar que nos estudos de Shar & Soombro [38] o solvente utilizado para solubilizar o composto foi diferente do empregado neste trabalho o que explica o leve deslocamento hipsocrômico observado entre o espectro deste estudo e o daquele. Contudo, não há dúvidas

sobre o perfil do espectro e, portanto, através desta caracterização podemos afirmar que o nosso composto é o 1-nitroso-2-naftol na fase rica em macromolécula.

Já a Figura 3.10 mostra a comparação dos espectros do complexo Tris(1-nitroso-2-naftol)Cobalto obtidos no nosso estudo (C) e aquele obtido no estudo de Shar & Soombro [38] (D).

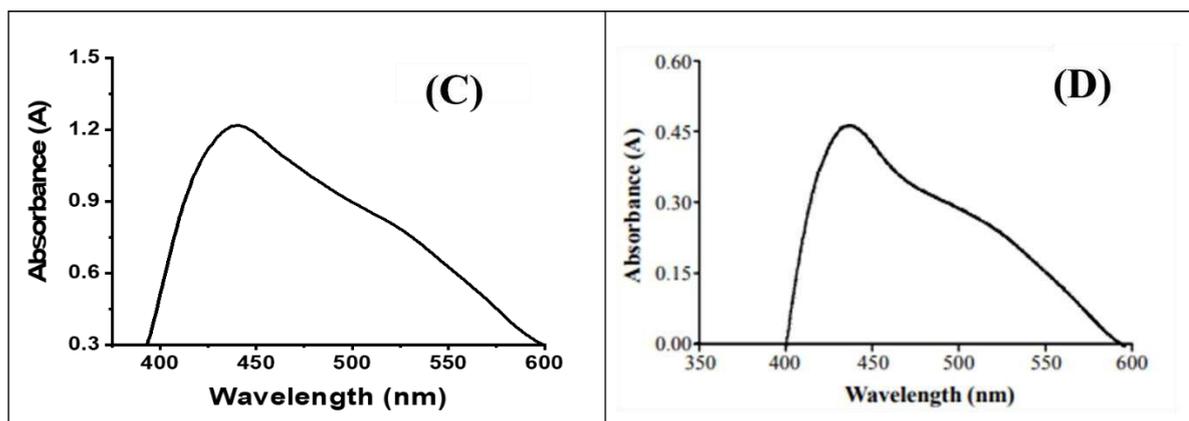


Figura 3.10. Espectros de absorção molecular na região do UV-VIS do complexo Tris(1-nitroso-2-naftol)Cobalto (C) Obtido neste estudo (D) Obtido nos Estudos de Shar & Soombro [38].

Observa-se também nestes espectros de absorção da molécula na região do UV-VIS uma grande similaridade nos perfis tendo o espectro (C) uma absorbância máxima em $\lambda_{\text{max}} = 441$ nm e o espectro (D) em $\lambda_{\text{max}} = 436$ nm. Novamente, este pequeno deslocamento batocrômico observado no espectro (C) em relação ao espectro (D) pode estar relacionado a diferença nos ambientes químicos no momento de obtenção do espectro. Contudo, não há dúvidas que ocorreu a formação do complexo e os espectros acima deixam isso bem claro.

Frente ao melhor desempenho do SAB contendo o tiosulfato como eletrólito formador, este foi escolhido para dar continuidade aos experimentos. Contudo, foi realizada uma análise do primeiro CLA deste sistema no intuito de verificar a eficiência da extração de cobalto naquelas condições. Esse estudo foi importante, pois trabalhar em CLAs menores significa consumos menores de reagentes e conseqüentemente a diminuição dos custos do processo. Os resultados de comparação da porcentagem de extração nos CLAs 37,21 e 45,84 % (m/m) para o SAB L64 + Tiosulfato de sódio + lixiviado são mostrados na Figura 3.11.

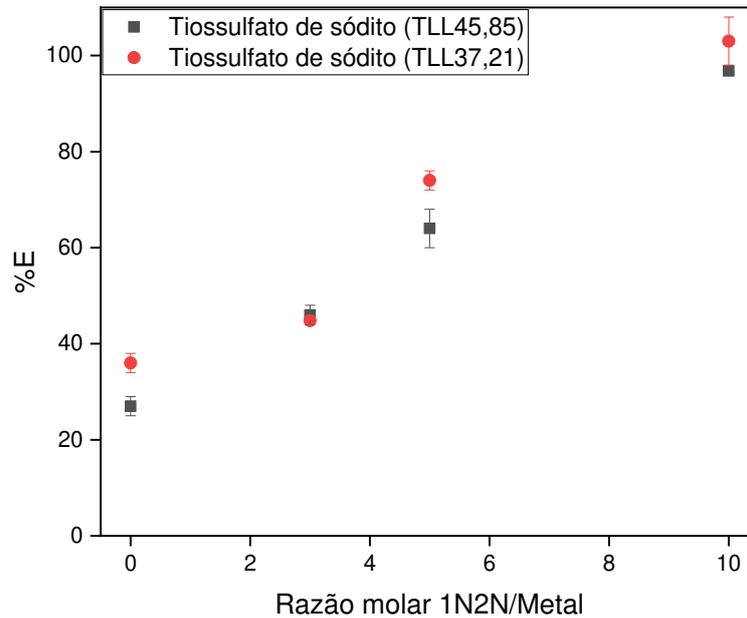


Figura 3.11. Porcentagem de extração de cobalto no sistema L64 + tiossulfato de sódio + lixiviado em função da composição do SAB e quantidade de 1N2N adicionada.

Observa-se a partir da Figura 3.11 que o CLA não exerce um grande efeito sobre a extração do cobalto no sistema de tiossulfato. Isso se deve ao fato de que, diferentemente de outros sistemas mostrados na literatura, não há uma interação específica aparente entre o metal e os ânions provenientes do eletrólito que poderia resultar na formação de espécies capazes de interagir com a macromolécula na fase superior [39]. Também não há uma interação muito grande do próprio cátion com a fase polimérica, o que lhe permitiria migrar para esta fase em grande parte. Por isso optou-se por seguir com o menor CLA tendo em vista as vantagens destacadas anteriormente.

3.4.4 Purificação de Co a partir do lixiviado de bateria NiMH

Escolhida a quantidade ótima de complexante para a total extração do cobalto para a fase superior e o melhor sistema para se operar, agora é necessário ter uma visão do processo como um todo através da análise do comportamento dos outros metais que coexistem no lixiviado de bateria NiMH.

A Figura 3.12 mostra a porcentagem de extração dos outros metais presentes em grandes quantidades no lixiviado de bateria NiMH quando o SAB L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado, no CLA 37,21 % (m/m) e na presença de 1N2N na razão 10:1 em relação ao cobalto foi empregado no processo de purificação do cobalto.

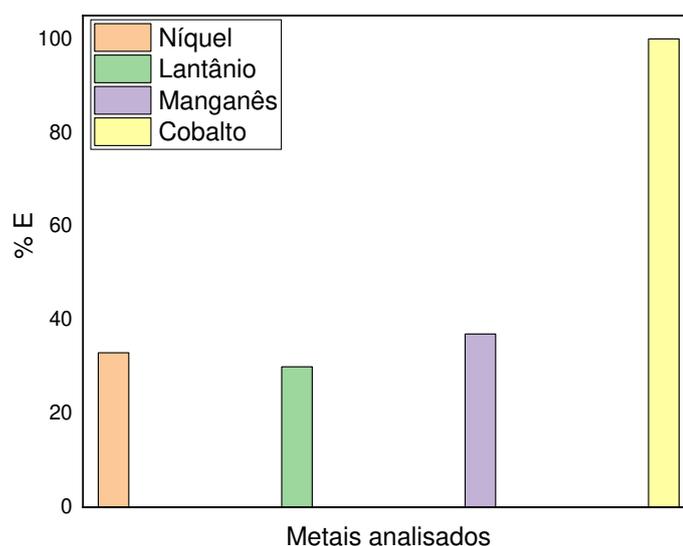


Figura 3.12. Porcentagem de extração dos metais concomitantes no sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado no CLA 37,21%(m/m) e razão molar 1N2N/Co = 10.

Apesar do cobalto ser completamente extraído para a fase superior os outros metais concomitantes também o fazem, mesmo que em menor quantidade. Uma maneira de superar este problema e purificar o cobalto na fase superior do SAB é via extrações sucessivas [21,40].

Portanto, com o objetivo de melhorar ainda mais a separação entre o cobalto e os demais metais concomitantes realizou-se o procedimento de extração sucessiva em três etapas. A Figura 3.13 mostra o processo de extração e purificação do cobalto.

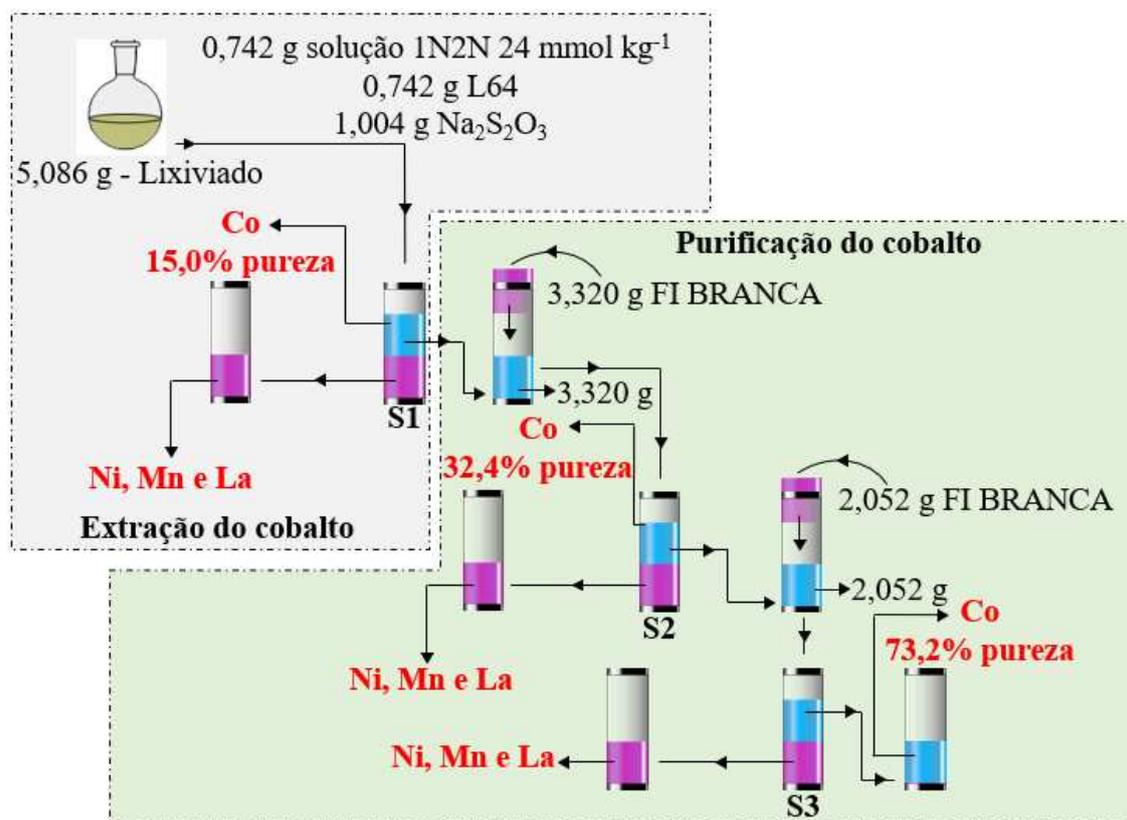


Figura 3.13. Processo de extração sequencial em três etapas para a purificação do cobalto.

Inicialmente um SAB foi formado pela mistura do lixiviado diluído 150 vezes, tiosulfato de sódio, solução de 1N2N preparada em L64 e o L64. Este SAB foi denominado S1, sendo o cobalto extraído totalmente para a fase superior. Contudo este metal apresentou uma baixa pureza, aproximadamente 15 % (m/m) devido à presença dos concomitantes (níquel, lantânio e manganês). Os concomitantes são extraídos apenas cerca de 35 % para a FS, entretanto, o níquel, principalmente, se encontra em alta concentração no lixiviado diluído 150 vezes, sendo o principal contribuinte para a diminuição da pureza do cobalto. Os concomitantes se encontram majoritariamente na FI, pois a porcentagem de extração deles para esta fase é de aproximadamente de 65 %. Uma possível explicação para a maior afinidade dos concomitantes pela FI é, que, como na formação do S1 utilizou-se um lixiviado de ácido sulfúrico, existe uma alta concentração de ânions sulfato nesta fase. Os metais concomitantes podem formar complexos com os ânions sulfato presentes no SAB e, desta forma, se manterem na fase rica em eletrólito [23]. Os equilíbrios envolvidos nesta etapa são representados pelas (3.9) e (3.10):



Sendo a constante de equilíbrio termodinâmica dada por:

$$K_{M(SO_4)_x}^{\theta} = \frac{\gamma_{M(SO_4)_x}^{(m-2x)} \cdot [M(SO_4)_x]^{(m-2x)}}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]^x} \quad \text{Eq.(3.10)}$$

onde γ_x representa o coeficiente de atividade de uma determinada espécie X (que pode ser o metal, o ligante ou o próprio complexo metal-ligante) e $[X]$ é a concentração em mol por litro das espécies X naquele ambiente químico.

No S1 o cobalto na presença de 1N2N consegue ser extraído para a fase superior, pois apesar da competição no equilíbrio existente entre o 1N2N e os ânions sulfato a constante termodinâmica padrão de formação Co-1N2N é maior do que a constante de formação Co-Sulfato [23]. Vale salientar, que a constante termodinâmica padrão de formação é um parâmetro que mede a estabilidade termodinâmica do complexo metal-ligante, sendo esta estabilidade mais pronunciada quanto maior for o valor da constante.

Reconhecendo essa maior afinidade dos metais contaminantes (Ni, Mn e La) pela fase inferior, a segunda etapa da metodologia de purificação do cobalto consistiu no recolhimento da fase superior de S1 e a mistura desta fase com uma nova fase inferior (preparada com a composição idêntica àquela indicada pelos dados de equilíbrio a qual demos o rótulo de FI BRANCA). Através desta segunda extração foi possível aumentar ainda mais a pureza do cobalto na fase superior (32,4 % (m/m)).

A terceira extração foi feita com o intuito de aumentar a pureza do cobalto. O processo ocorreu da mesma forma como descrito anteriormente, a fase superior do segundo SAB (S2) foi misturada a uma nova FI BRANCA para dar origem ao terceiro SAB (S3). No S3 a pureza do cobalto aumentou consideravelmente em relação àquela do S1 atingindo o valor de 73,2 % (m/m).

Outra forma de avaliar a efetividade do processo de purificação do cobalto é através da observação do aumento do fator de separação em função da etapa de extração, como mostrado na Figura 3.14. O fator de separação é importante, pois é uma maneira de avaliar diretamente o quão puro conseguimos deixar o metal de interesse em relação aos demais metais na FS do SAB.

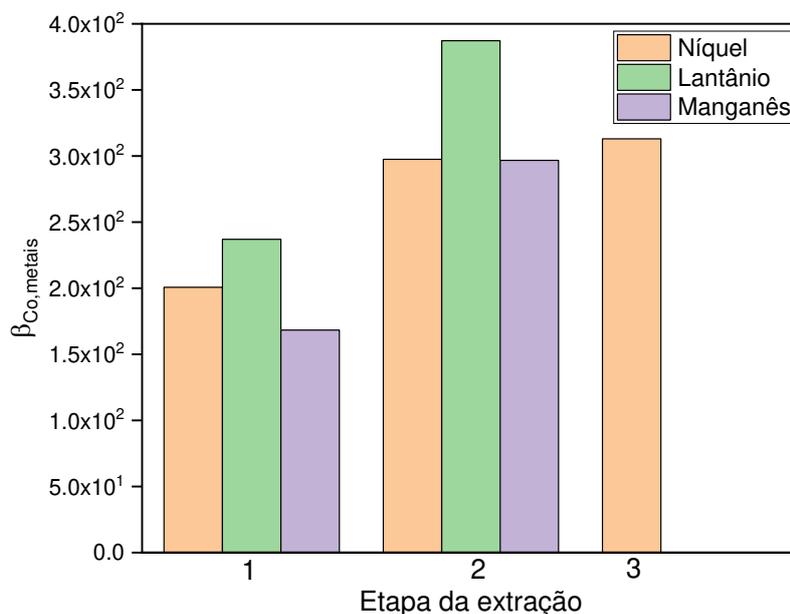


Figura 3.14. Fator de separação ($\beta_{Co,metais}$) de cada etapa de extração no sistema L64 + tiosulfato de sódio + lixiviado no CLA 37,21% (m/m) e razão molar 1N2N/Co = 10.

Da Figura 3.14 podemos observar que os fatores de separação entre o cobalto e os demais metais aumentam, melhorando o processo geral de purificação deste metal na fase superior. Esses fatores saem de valores de $\beta_{Co,Ni} = 201$, $\beta_{Co,La} = 237$ e $\beta_{Co,Mn} = 168$ na primeira extração e atingem o patamar de $\beta_{Co,Ni} = 313$, $\beta_{Co,La} = 387$ e $\beta_{Co,Mn} = 297$ ao final da segunda (La e Mn) e terceira extração (Ni). Isso ocorre porque existe uma clara tendência dos metais níquel, lantânio e manganês de permanecer na fase inferior como já discutido. Portanto, esses resultados indicam tanto uma eficiente extração de cobalto para a fase superior quanto um aumento no grau de purificação deste metal na mesma [31, 40]. Não foi possível quantificar os metais manganês e lantânio na terceira extração devido a suas baixas concentrações em ambas as fases.

3.5 CONCLUSÃO

O trabalho realizado reafirma o grande potencial dos sistemas aquosos bifásicos constituídos de copolímero tribloco na recuperação de analitos estratégicos como, por exemplo, o cobalto. Além disso, mostra que novos sistemas aquosos bifásicos redutores nunca reportados na literatura podem ser aplicados em processos hidrometalúrgicos para a recuperação de metais.

Os resultados obtidos são animadores pois ao final do processo o cobalto foi totalmente extraído para a fase superior rica em macromolécula e obtiveram-se fatores de separação igual ou maiores que $\beta = 297$ e uma pureza de 73,2% utilizando o SAB L64 + Tiosulfato de sódio + Lixiviado diluído 150 vezes no CLA 37,21 %(m/m) e utilizando o complexante 1-nitroso-2-naftol em uma razão molar igual a 10 em relação ao cobalto.

O complexante utilizado mostrou-se altamente seletivo para cobalto na presença de outros metais concomitantes. A avaliação da quantidade ótima de complexante a ser empregada para total extração do cobalto mostrou que a forma mais eficiente de extrair tal metal nas condições estudadas foi empregando-se uma quantidade de 1N2N dez vezes maior que a de cobalto em concentração molar.

Por fim, este trabalho abre as portas da pesquisa para o uso aplicado de sistemas aquosos bifásicos redutores uma vez que existem muitas publicações na literatura sobre SABs desta natureza, mas as aplicações para eles ainda são escassas.

3.6 REFERÊNCIAS

- [1] M. Isacfranklin, C. Deepika, G. Ravi, R. Yuvakkumar, D. Velauthapillai, B. Saravanakumar. Nickel, bismuth, and cobalt vanadium oxides for supercapacitor applications, **Ceramics International**, 46 (2020) 28206-28210. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.320>.
- [2] G.K. Salwan, R. Subbarao, S. Mondal. Comparison and selection of suitable materials applicable for gas turbine blades, **Materialtoday: PROCEEDINGS**, In Press. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.003>.
- [3] S.H. Lim, G.D. Park, Y.C. Kang. Investigation of cobalt hydroxysulfide as a new anode material for Li-ion batteries and its conversion reaction mechanism with Li-ions, **Chemical Engineering Journal**, 401 (2020) 126121. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126121>.
- [4] E. Peek, T. Åkre, E. Asselin. Technical and business considerations of cobalt hydrometallurgy, **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, 61 (2009) 43-53. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0151-2>.
- [5] Q. Dehaine, L.T. Tijsseling, H.J. Glass, T. Törmänen, A.R. Butcher. Geometallurgy of cobalt ores: A review, **Minerals Engineering**, 160 (2021) 106656. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106656>.
- [6] Cobalt institute, ReCharge. Disponível em <<https://www.cobaltinstitute.org/assets/files/Pages%20PDFs/Infographic-Cobalt-Batteries.pdf>> Acesso em: 07 de julho de 2021.

- [7] Cobalt Development Institute, 2016a. Cobalt Supply & Demand 2015, Cobalt Facts.
- [8] Z. Dong, T. Jiang, B. Xu, B. Zhang, G. Liu, Q. Li, Y. Yang. A systematic and comparative study of copper, nickel and cobalt-ammonia catalyzed thiosulfate processes for eco-friendly and efficient gold extraction from an oxide gold concentrate, **Separation and Purification Technology**, 272 (2021) 118929. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118929>.
- [9] G. Alvial-Hein, H. Mahandra, A. Ghahreman. Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review, **Journal of Cleaner Production**, 297 (2021) 126592. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126592>.
- [10] T.D. Kelly, G.R. Matos, D.A. Buckingham, C.A. DiFrancesco, K.E. Porter., 2014. Cobalt statistics, in: Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States (2018 Version): U.S. Geological Survey Data Serie 140. USGS, Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/historical-statistics-mineral-and-material-commodities-united-states>> Acesso em 07 de Julho de 2021.
- [11] USGS, 2016-2020. Mineral commodity Sumaries – Cobalt, Mineral Commodity Summaries. Reston, Virginia.
- [12] S. van den Brink, R. Kleijn, B. Sprecher, A. Tukker. Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain, **Resources, Conservation & Recycling**, 156 (2020) 104743. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104743>.
- [13] Darton Commodities Ltd., 2020. Cobalt Market Review 2019-2020. Guildford.
- [14] Y. Yang, E.G. Okonkwo, G. Huang, S. Xu, W. Sun, Y. He. On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective, **Energy storage Materials**, 36 (2021) 186-212. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.019>.
- [15] E.M. Harper, G. Kavlak, T.E. Graedel. Tracking the Metal of the Goblins: Cobalt's Cycle of Use, **Environmental Science & Technology**, 46 (2012) 1079-1086. Doi: <https://doi.org/10.1021/es201874e>.
- [16] L. Li, S. Xu, Z. Ju, F. Wu. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂, **Hydrometallurgy**, 100 (2009) 41-46. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>.
- [17] R.H. Dinegar, R.H. Smellie, V.K. La Mer. Kinetics of the Acid Decomposition of Sodium Thiosulfate in Dilute Solutions, **Journal of the American Chemical Society**, 73 (1951) 2050-2054. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja01149a043>.
- [18] R.E. Davis. Displacement Reactions at the Sulfur Atom. I. An Interpretation of the Decomposition of Acidified Thiosulfate, **Journal of the American Chemical Society**, 80 (1958) 3565-3569. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja01547a018>.

- [19] M. Wayman, W.J. Lem. Decomposition of aqueous dithionite. Part II. A reaction mechanism for the decomposition of aqueous sodium dithionite, **Canadian Journal of Chemistry**, 48 (1970) 782-787. Doi: [https://10.1139/v70-127](https://doi.org/10.1139/v70-127).
- [20] E.Z. Dalton, W.R. Blomberg, E.M. Villa. Syntheses and Structures of the First Lanthanide–Thiosulfate Complexes and the Subsequent Formation of Mixed Thiosulfate–Sulfite Compounds, **Crystal Growth & Design**, 21 (2021) 3071-3081. Doi <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00260>.
- [21] M.C. Hespanhol, P.R. Patrício, L.H.M. da Silva, S.J.R. Vargas, T.C.S. Rezende, R.A. Campos. A Sustainable Methodology to Extract Bismuth from Secondary Sources, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 30 (2019) 2376-2385. Doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190147>.
- [22] W.B. de Souza, C.S. Abreu, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos. Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique, **Journal of Environmental Management**, 226 (2018) 76-82. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.049>.
- [23] A. Valadares, C.F. Valadares, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues. Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using aqueous two-phase systems (ATPS), **Hydrometallurgy**, 181 (2018) 180-188. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.006>.
- [24] D.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. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.002>.
- [25] V.G. Larceda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva. Separation of Cd and Ni from Ni–Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, **Journal of Power Sources**, 193 (2009) 908-913. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.004>.
- [26] M.C. Hespanol, L.H.M. da Silva, B.M. Fontoura, V.M. de Andrade, A.B. Mageste, L.R. de Lemos. Phase Diagrams, Densities, and Refractive Indexes of Aqueous Two-Phase Systems Comprising (F68, L64, or PEO1500) + (Ammonium, Sodium, or Potassium Thiocyanate Salts) + Water: Effect of Cation and Type of Macromolecule, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64 (2019) 1991-1998. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01005>.
- [27] A.F.C. Rengifo, G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva. Phase diagrams, densities and refractive indexes of poly(ethylene oxide) + organic salts + water

- aqueous two-phase systems: Effect of temperature, anion and molar mass, **Fluid Phase Equilibria**, 406 (2015) 70-76. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.08.002>.
- [28] K.J.A. De Waal, J.C. Okeson. The oxidation of aqueous sodium sulphite solutions, **Chemical Engineering Science**, 21 (1966) 559-572. Doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85070-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85070-4).
- [29] E.C. Fuller, R.H. Crist. The Rate of Oxidation of Sulfite Ions by Oxygen, **Journal of the American Chemical Society**, 63 (1941) 1644-1650. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja01851a041>.
- [30] T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov. Liquid-Liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble Polymer, **Microchimica Acta**, 84 (1984) 449-458. Doi: <https://doi.org/10.1007/BF01197159>.
- [31] 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, **Separation and Purification Technology**, 115 (2013) 107-113. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.048>.
- [32] P.R. Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach, **Journal of Hazardous Materials**, 193 (2011) 311-318. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062>.
- [33] 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, **Journal of Chromatography A**, 1279 (2013) 13-19. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.003>.
- [34] F.O. Chagas, A.S.B. Castro, H.M.C. de Paula, M.C. Hespanhol, L.H.M. da Silva. Thermodynamic evaluation of roles of hydrophobic and electrostatic interactions in separation of benzocaine and procaine using polymer (PEO, L35) + MSO₄ (M = Na; Li) aqueous biphasic system, **Fluid Phase Equilibria**, 506 (2020) 112356. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112356>.
- [35] J. Yun, H. Choi. Micellar colorimetric determination of iron, cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol, **Talanta**, 52 (2000) 893-902. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00441-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00441-0).
- [36] I.M. Kolthoff, E. Jacobsen. The Composition and Formation of Cobalt Complexes with 1-Nitroso-2-naphthol, **Journal of the American Chemical Society**, 79 (1957) 3677-3681. Doi: <https://doi.org/10.1021/ja01571a019>.

- [37] M. Bobtelsky, E. Jungreis. The Heterometric Micro-Analysis of Cobalt With α -Nitroso - β -Naphthol. A General Study. **Analytica Chimica Acta**, 12 (1955) 248-262. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)87835-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87835-6).
- [38] G.A. Soombro, G.A. Shar. A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Cobalt (II) Using 1-Nitroso-2- Naphthol in Anionic Aqueous Solution of Sodium Dodecyl Sulphate, **International Journal of Chemical Sciences**, 12 (2014) 982-992.
- [39] R.C. da Cunha, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste, **Journal of Hazardous Materials**, 304 (2016) 417-424. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.009>.
- [40] M.C. Hespanhol, B.M. Fontoura, J.C. Quintão, L.H.M. da Silva. Extraction and purification of gold from raw acidic electronic leachate using an aqueous biphasic system, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 115 (2020) 218-222. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.027>.