

VÂNIA GONÇALVES LACERDA

**SEPARAÇÃO DE Cd E Ni PRESENTES EM BATERIA DE Ni-Cd POR UM
MÉTODO AMBIENTALMENTE SEGURO UTILIZANDO SISTEMA AQUOSO
BIFÁSICO**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009**

VÂNIA GONÇALVES LACERDA

**SEPARAÇÃO DE Cd E Ni PRESENTES EM BATERIA DE Ni-Cd POR UM
MÉTODO AMBIENTALMENTE SEGURO UTILIZANDO SISTEMA AQUOSO
BIFÁSICO**

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

Aprovada: 13 de fevereiro de 2009.

Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura

Prof. Dr. Luis Antonio Minim

**Prof Dr. Luis Henrique Mendes da Silva
(Coorientador)**

Dr. Fábio do Carmo Bragança

**Prof^a Dra. Maria do Carmo Hespanhol da Silva
(Orientadora)**

*Dedico este trabalho à minha querida
mãe, mulher forte que me ensinou a
desejar e a lutar.*

Viver não dói. O que dói é a vida que se não vive. Tanto mais bela sonhada, quanto mais triste perdida. Viver não dói. O que dói é o tempo, essa força onírica em que se criam os mitos que o próprio tempo devora. Viver não dói. O que dói é essa estranha lucidez, misto de fome e de sede com que tudo devoramos. Viver não dói. O que dói, ferindo fundo, ferindo, é a distância infinita entre a vida que se pensa e o pensamento vivido. Que tudo o mais é perdido.

Emílio Moura

AGRADECIMENTOS

À Deus em primeiro lugar, pela oportunidade e pela coragem.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica pela possibilidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo auxílio financeiro.

À minha “grande família”: minha mãe Penha, Valéria, Tomás, Gabriela, Elizete, Wederson, Silvana e Ana Carolina. Família que me incentivou desde o início e me deu o apoio necessário pra seguir em frente, remunerando minha distância e ausência com carinho e amor.

À Carminha pela orientação, incentivo e paciência. Ao professor Luis Henrique por toda a ajuda ao longo do trabalho.

Aos meus amigos que continuaram amigos apesar da distância, Michelle, Chris e Daniel, pelas saudades demonstradas de forma tão carinhosa e por me fazer sentir querida.

Aos novos amigos: Fernanda, Leonel, Tonimar, Pamela, Igor, Cleiton, Aline, Elba, Nathália, Denise, Ricardo, Elisa, Diego, Leandro Marcos, Tiago Paschoal, Eder, Aparecida, Hugo e tantos outros que eu amo, e dos quais eu já sinto saudades. Vocês foram muito especiais. Obrigada pelos momentos inesquecíveis!!!

Aqueles que eu já conhecia, mas que me deram o prazer de conviver e de poder chamar de amigos, e aos que eu não conhecia, mas que se tornaram indispensáveis: Flaviane, Juliana, Cassiano, Roberta, Tiago Coelho, Emanuel e Elenice. Vocês são uma

família e tanto, completa em sua perfeição e problemas. Amo vocês. Obrigada mesmo!!!

À todos os funcionários e professores do Departamento de Química, em especial a Marisa, Karine, José Luís e Antônio Augusto Neves, pela ajuda e pela amizade. E ao Ricardo Natalino, vulgo Xuxu, que pela realização de inúmeras análises, se tornou figura fácil ao longo do trabalho.

A todos, o meu Muito Obrigada!!!

BIOGRAFIA

Vânia Gonçalves Lacerda, filha de Haroldo Gonçalves de Lacerda (*in memorian*) e Maria da Penha Lacerda Gonçalves, nasceu em 30 de abril de 1984, na cidade de Caratinga, Minas Gerais.

Em março de 2002 iniciou o curso de Licenciatura em Química pelo Centro Universitário de Caratinga, diplomando-se em agosto de 2005.

Iniciou especialização em Ensino de Química em agosto de 2005, concluindo o curso em agosto de 2006.

Em março de 2007, iniciou o curso no Programa de Pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2009.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
 Capítulo 1: Revisão de Literatura	 1
1. Introdução	1
1.1. Baterias de Ni-Cd	2
1.2. Cádmio e níquel no meio ambiente	4
1.3. Processos de reciclagem das baterias de Ni-Cd	6
1.4. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)	10
2. Objetivos	15
3. Referências	16
 Capítulo 2: Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico.....	 22
Resumo.....	22
Abstract	23
1. Introdução.	23
2. Parte experimental.	26
2.1. Materiais e reagentes	26
2.2. Estudo da Lixiviação das amostras de bateria	27
2.3. Construção dos SAB e determinação de Cd e Ni.....	27
2.4. Efeito da concentração de extratante.....	28
2.5. Influência do comprimento da linha de amarração (CLA).....	28
2.6. Influência da diluição da amostra de bateria.....	29
2.7. Influência do pH.	30
2.8. Influência da razão mássica entre a FS e FI	30
3. Resultados e discussões.....	31
3.1. Efeito da concentração de extratante.....	31
3.2. Influência do tipo de lixiviação das amostras de bateria	34
3.3. Influência do comprimento da linha de amarração (CLA).....	35
3.4. Influência da diluição da amostra de bateria.....	37
3.5. Influência do pH.	39
3.6. Influência da razão mássica entre a FS e FI.	40
4. Conclusões.	41
Referências.....	42

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATPS – Aqueous Two-Phase System

CG – Composição Global

CLA – Comprimento da Linha de Amarração

C_{sal}^{FS} – Composição de sal na fase superior

C_{sal}^{FI} – Composição de sal na fase inferior

C_{pol}^{FS} – Concentração de polímero na fase superior

C_{pol}^{FI} – Concentração de polímero na fase inferior

D – Coeficiente de Distribuição

EO – Unidade monomérica de óxido de etileno

FS – Fase Superior

FI – Fase Inferior

G – Ponto de Composição Global

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

$\log K_{M(SO_4)^{(2x-2)-}}$ – logaritmo da constante de estabilidade de um complexo metal-sulfato

$\log K_{Cd(SO_4)}$ – logaritmo da constante de estabilidade do complexo cádmio-sulfato

$\log K_{Ni(SO_4)}$ – logaritmo da constante de estabilidade do complexo níquel-sulfato

$(n_{M^{2+}})_T$ – número de mol do íon metálico presente em todo o sistema aquoso bifásico

$(n_{M^{2+}})_{FS}$ – número de mol do íon metálico presente na fase superior

% **(m/m)** – Porcentagem massa/massa

% **E** – Porcentagem de Extração

SAB – Sistema(s) Aquoso(s) Bifásico(s)

TLL – Tie line lenght

S – Composição de Fase Superior

I – Composição de Fase Inferior

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1: Revisão de Literatura

Figura 1	Representação gráfica de um diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB formado por copolímero tribloco + sal inorgânico + água	11
-----------------	---	----

Capítulo 2: Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico

Figura 1	Diagrama de fases para o SAB L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	31
Figura 2	Efeito da concentração de KI sobre a % E de Cd e Ni utilizando o SAB L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O (Cd 1,00 mmol kg ⁻¹ ; Ni 0,94 mmol kg ⁻¹ ; T = 25,00 °C, CV ≤ 1,68 % (n = 3))	32
Figura 3	Efeito do tipo de lixiviação sobre a % E de Cd e Ni (Cd 2,00 mmol kg ⁻¹ ; (■) Ni 2,00 mmol kg ⁻¹ ; (●) Ni, 1,00 mmol kg ⁻¹ ; T = 25 °C; CV ≤ 2,20% (n=3))	34
Figura 4	Efeito do CLA sobre a % E de Cd e Ni. (a) Extração de metal da amostra de bateria lixiviada com HCl. (b) Extração de metal da solução padrão de Cd (Cd 2,00 mmol kg ⁻¹ ; Ni 2,00 mmol kg ⁻¹ ; T = 25,00 °C; CV ≤ 3,00% (n=3))	36
Figura 5	Efeito da diluição da amostra de bateria sobre a extração de Cd e Ni ((△) Cd e (▲) Ni 1,00 mmol kg ⁻¹ ; (▽) Cd e (▼) Ni 2,00 mmol kg ⁻¹ ; (○) Cd e (●) Ni 7,00 mmol kg ⁻¹ ; (□) Cd e (■) Ni 14,0 mmol kg ⁻¹ ; T = 25,00 °C; CV ≤ 3,20% (n=3))	37
Figura 6	Efeito do pH do meio sobre a extração de Cd e Ni (Cd 2,00 mmol	

kg⁻¹; Ni 1,00 mmol kg⁻¹; T = 25,00 °C; CV ≤ 5,53 % (n=3)) 40

Figura 7 Efeito razão mássica entre a FS e FI sobre a extração de Cd e Ni
(Cd 1,00 mmol kg⁻¹; Ni 0,75 mmol kg⁻¹; T = 25,00 °C; CV ≤ 4.98
% (n=3)) 41

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2: Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico

Tabela 1	Concentrações de L35 e Li_2SO_4 na FS, FI e total do SAB L35 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C, para cada LA	29
Tabela 2	Concentração de L35 e Li_2SO_4 nas soluções estoque utilizadas para preparar os SAB em cada LA	29

RESUMO

LACERDA, Vânia Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2009. **Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Neste trabalho, fez-se inicialmente uma revisão do que tem sido feito na área de reciclagem de baterias de Ni-Cd, uma vez que o descarte destes materiais é regulamentado em vários países, inclusive no Brasil, através da resolução do CONAMA nº 257, devido ao seu potencial poluidor. A reciclagem constitui uma solução para a disposição das baterias de Ni-Cd esgotadas, que não pode ser feita juntamente com o lixo doméstico. Uma das técnicas utilizadas na etapa de separação dos metais presentes nestas baterias é a extração por solventes. Foi desenvolvido neste trabalho um processo hidrometalúrgico de separação dos metais Ni e Cd presentes nas baterias do tipo Ni-Cd utilizando sistema aquoso bifásico, SAB, na etapa de separação dos metais. A separação de Cd e Ni foi realizada em um SAB formado por copolímero L35, sulfato de lítio e água. A influência da quantidade de extratante adicionado (iodeto de potássio) no SAB, comprimento da linha de amarração (CLA), razão mássica entre as fases do SAB, lixiviação e fator de diluição das amostras de bateria foi investigada. Uma extração máxima de Cd ($99,2 \pm 3,1 \%$) e de Ni ($10,6 \pm 0,4 \%$) foi obtida quando as baterias foram lixiviadas com HCl e os demais parâmetros CLA, concentração de KI, razão mássica das fases e fator de diluição da amostra de bateria foram iguais a 62,53 % (m/m), 50,00 mmol kg⁻¹, 0,5 e 35, respectivamente. O método proposto mostrou ser eficiente para separar os metais em questão e ainda apresenta a vantagem de ser ambientalmente seguro, pois o SAB utilizado é formado por um copolímero biodegradável e são constituídos majoritariamente por água. Este novo método, por não fazer uso de solventes orgânicos e ser reciclável, é estratégico e compatível com a Química Verde.

ABSTRACT

LACERDA, Vânia Gonçalves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february of 2009. **Separation of the Cd and Ni from Ni-Cd battery by green method utilizing aqueous two-phase system.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Co-Advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Jane Sélia dos Reis Coimbra.

This work, was done a revision of what has been done in the area of recycling of Ni-Cd batteries, since the disposal of these materials is regulated in several countries, including Brazil, through the resolution CONAMA n° 257, because the potential polluter. The recycling is a solution to the disposal of exhausted Ni-Cd batteries, which can not be done with the household waste. One of the techniques used in the stage of separation of metals present in these batteries is the solvent extraction. It was developed in this work a hydrometallurgical process for separation of metals Cd and Ni from Ni-Cd batteries using aqueous two-phase system, ATPS, in the stage of separation of metals. The separation of Cd and Ni was performed in ATPS formed by copolymer L35, lithium sulfate and water. The influence of the amount of extractant added (potassium iodide) in ATPS, tie line length (TLL), mass ratio between the phases of the ATPS, leaching and the dilution factor of battery samples was investigated. A maximum extraction of Cd ($99.2 \pm 3.1 \%$) and Ni ($10.6 \pm 0.4\%$) was obtained when the batteries were leached with HCl and the parameters TLL, concentration of KI, mass ratio of the phases and the dilution factor of the battery sample were equal to 62.53% (m/m), 50.00 mmol kg⁻¹, 0,5 and 35, respectively. The proposed method proved to be efficient to separate the metals in question and also has the advantage of being environmentally safe, as the ATPS used are made of a biodegradable copolymer and consisted mostly of water. This new method is strategic and green chemistry approach, because do not use organic solvent and it is recyclable.

Capítulo 1

Revisão de Literatura

1. Introdução

O crescimento industrial vivido de maneira muito intensa durante todo o século XX trouxe como consequência uma exposição de animais e vegetais a elementos potencialmente tóxicos, dentre os quais destacam-se os metais pesados [1]. Embora nunca tenha sido definido pela IUPAC, na literatura existem algumas definições para o termo metal pesado. Costa et al. [2] os definem como elementos químicos que possuem peso específico superior a $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ ou número atômico maior do que 20.

Estes metais são altamente reativos, e não são normalmente encontrados em estado puro na natureza, apresentando-se em concentrações traço, associados a outros elementos químicos. Podem ser divididos, quanto às suas ações nos organismos, em essenciais, como: ferro, zinco, manganês, níquel, cobre, cobalto, molibdênio e boro, sendo denominados micronutrientes e participando do funcionamento de algumas rotas metabólicas; e em não essenciais, ou seja, que não possuem função biológica conhecida, como: mercúrio, chumbo, cádmio, crômio e outros. Uma vez que não são biodegradáveis, estes metais não essenciais podem se acumular tanto nos compartimentos ambientais quanto nos seres vivos, através de processos conhecidos como bioacumulação e biomagnificação, oferecendo riscos ao meio ambiente e à saúde humana [1,3].

Uma das fontes de contaminação do ambiente por estes metais é o descarte inadequado de pilhas e baterias e, por isto, a destinação final destes materiais é regulamentada em vários países. No Brasil, esta regulamentação ocorreu em 1999, com as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, nº 257, de

30/06/99 e nº 263, de 12/11/99. Em seu primeiro artigo a Resolução 257/99 determina que:

“As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, necessárias ao funcionamento de quaisquer tipos de aparelhos, veículos ou sistemas, móveis ou fixos, bem como os produtos eletro-eletrônicos que as contenham integradas em sua estrutura de forma não substituível, após seu esgotamento energético, serão entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem, diretamente ou por meio de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada.” [4].

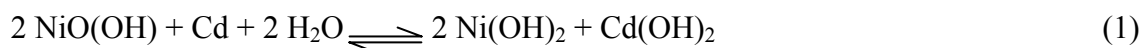
Dentre os materiais alvo desta regulamentação estão as baterias de Ni-Cd, devido ao seu alto teor de cádmio, que extrapola o valor permitido pela legislação brasileira para o descarte e de acordo com tais resoluções, estas baterias devem ser coletadas e remetidas aos fabricantes para uma destinação final segura [5].

Sendo considerados resíduos altamente perigosos, a solução ambiental para este passivo se concentra na pesquisa e no desenvolvimento de técnicas de tratamento, de reciclagem e de descarte seguro destes materiais.

1.1. Baterias de Ni-Cd

As baterias Ni-Cd fazem parte do grupo de baterias recarregáveis, ou, baterias secundárias. Proposto em 1899 pelo sueco W. Jungner, esse sistema eletroquímico está

disponível no mercado internacional desde a década de 1950. O sistema é composto por um catodo de cádmio metálico, que no processo de descarga, ou seja, durante a utilização da bateria, se transforma em Cd(OH)_2 , e um anodo de NiO(OH) , que se transforma em Ni(OH)_2 , de acordo com a Equação 1. A reação inversa representa o processo de recarga da bateria [6-9].



Entre os dois eletrodos existe um separador, feito normalmente de poliamida, polietileno ou polipropileno, que evita o contato direto dos dois eletrodos, o que causaria um curto-circuito na bateria e sua consequente inutilização. O eletrólito mais utilizado é uma mistura de KOH e LiOH [9].

Por ter vantagens como baixo custo, vida útil longa, alta densidade de energia e alta capacidade de armazenamento, as baterias de Ni-Cd são muito utilizadas em aparelhos eletrônicos, e com o aumento da utilização de aparelhos sem fio, notebooks, celulares e outros produtos eletrônicos, a demanda pelas baterias recarregáveis portáteis também aumentou, o que gerou a necessidade de se substituir estas baterias por outras menos agressoras e mais eficientes [10,11]. Dois tipos de baterias já vêm sendo utilizados em substituição as baterias de Ni-Cd, e são as baterias de níquel metal hidreto (NiMH) e as baterias de íons de Li [12].

As baterias de níquel metal hidreto (NiMH), embora aceitáveis em termos ambientais e tecnicamente compatíveis com as de Ni-Cd em muitas de suas aplicações, tem como desvantagem em relação a estas o preço mais elevado de sua produção [13,14]. Enquanto isso, as baterias de íons de lítio, com uma capacidade de armazenamento 40 % maior que as baterias de Ni-Cd, e por eliminar o uso de metais pesados, são consideradas como a melhor opção de fonte de energia em substituição as baterias de Ni-Cd [15]. Mas, ainda existe resistência do mercado quanto à utilização dessas novas

tecnologias, principalmente quanto à aplicação industrial, e por isso as baterias de Ni-Cd continuam sendo muito utilizadas [9].

Se a substituição total das baterias de Ni-Cd não é viável num curto intervalo de tempo, o processo de reciclagem destes materiais passa a ser a melhor destinação final deste tipo de bateria, por questões ambientais e também econômicas, uma vez que, com valores de concentração em torno de 14% de Cd e 24,5% de Ni, as baterias de Ni-Cd tornam-se fontes secundárias destes metais [7,16-18].

1.2. Cádmio e níquel no meio ambiente

O cádmio existe na crosta terrestre em baixas concentrações, variando de 0,15 a 0,20 mg kg⁻¹. Sua forma mais comum e natural, o sulfeto, apresenta-se geralmente formando complexos com zinco, chumbo, cobre e ferro [19].

Um dos principais problemas associados à exposição ao cádmio é a permanência deste metal no organismo. Com uma meia vida de aproximadamente vinte anos, este metal torna-se uma toxina acumulativa, podendo causar danos à saúde mesmo após a redução ou à cessação à exposição ao cádmio [20-23].

Esta exposição pode ser ocupacional, por inalação ou contato com a pele, ou pode ser não ocupacional, ocorrendo principalmente pela ingestão de alimentos e água contaminados, e também pelo tabagismo [20,24].

É um metal que não existe naturalmente em nenhum organismo, nem desempenha funções, nutricionais ou bioquímicas, em microorganismos, plantas ou animais, e é por isso que a presença deste metal em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração [20-24]. Mas, embora não seja essencial, o cádmio segue os mesmos caminhos de metais essenciais ao desenvolvimento no organismo, se acumulando até mesmo por décadas em órgãos como fígado, rins, sistema nervoso, intestinos, ossos,

pele e testículos, podendo levar a disfunções renais crônicas e osteoporose [20,21].

Exposições prolongadas ao cádmio podem causar disfunções renais, enfisemas pulmonares, destruição dos eritrócitos e desmineralização dos ossos. No início do século XX, foram detectadas no Japão, manifestações de uma doença óssea deformante que recebeu o nome de itai-itai, e as conclusões de estudos posteriores mostraram que a causa das manifestações tinha sido a exposição direta ao cádmio [20-25].

Outro problema associado à exposição ao cádmio é o fato deste metal ter sido classificado em 1993 pelos órgãos International Agency for Research on Cancer e US National Toxicology Program como um agente carcinogênico humano. A exposição ocupacional a este elemento já foi associada a ocorrências de câncer de pulmão, próstata, pâncreas e rim. A exposição ao cádmio gera também efeitos fisiológicos imediatos, como a formação de espécies reativas de oxigênio e estímulos diferenciados a sistemas antioxidantes [26-30]. Mais recentemente, a presença de cádmio no organismo também foi associada a doenças cardíacas [31].

Em vegetais, as principais consequências da absorção do cádmio são as diminuições nas taxas de crescimento, de fotossíntese, e alterações enzimáticas e metabólicas. Sendo assim, o cádmio vem sendo apontado como fator de decréscimo de produtividade em muitos solos [32-35].

O níquel é encontrado na crosta terrestre em uma concentração média de 75 mg kg^{-1} , sendo que a maior parte ocorre em minerais de rochas metamórficas e ígneas e as fontes naturais incluem atividade vulcânica e intemperismo de rochas [36]. Tem larga utilização na metalurgia, em ligas, baterias, catalisadores, em refinarias [19,37]. As principais fontes de contaminação de solos por níquel são fertilizantes fosfatados, deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo [38].

Embora seja um metal classificado como essencial para o organismo humano em baixas concentrações, o níquel é um metal tóxico em concentrações mais elevadas. A dermatite é o efeito tóxico mais relatado dentre a população em geral, ocorrendo principalmente entre mulheres, devido à maior utilização de bijuterias, que contém níquel em sua composição [19,21]. Mas os efeitos tóxicos do níquel dependem da concentração e via de exposição. Um de seus efeitos é a inibição da ação da enzima superóxido dismutase, que participa no processo de metabolização dos radicais livres [39].

Rinite, sinusite e asma têm sido associadas à exposição ocupacional de trabalhadores de refinarias e siderúrgicas. Há ainda estudos associando a exposição ao níquel à ocorrência de doenças cardiovasculares, necrose e carcinoma do fígado [39], aumento do risco de câncer pulmonar e gastrointestinal e a alta incidência de tumores malignos locais [27].

A fitotoxicidade do Ni é resultado de sua ação no fotossistema, causando distúrbios no ciclo de Calvin e inibição do transporte elétrico por causa das quantidades excessivas de ATP e NADPH acumuladas pela ineficiência das reações de escuro [38].

1.3. Processos de reciclagem das baterias de Ni-Cd

Vários processos de reciclagem de baterias de Ni-Cd são utilizados atualmente. Os processos comumente utilizados são os pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos [9,11,12].

O primeiro processo, que utiliza operações unitárias, é empregado na reciclagem de baterias de aplicação industrial, mas é considerado pouco seletivo na separação dos metais componentes das baterias. Mas, por envolver menos custos, já que utiliza apenas métodos físicos de separação, ele costuma ser utilizado como método preliminar no processo de reciclagem [19].

Os métodos pirometalúrgicos para reciclagem das baterias de Ni-Cd empregam uma volatilização seletiva dos metais a altas temperaturas, com posterior condensação de cádmio, obtendo-se cádmio metálico, no caso de destilação com atmosfera controlada, ou óxido de cádmio, quando a destilação é feita ao ar [19]. A rota pirometalúrgica é predominante nos processos adotados por vários países para reciclagem destes materiais. Destacam-se os processos SNAM-SAVAM [40], da França, SAB-NIFE [41], da Suécia, INMETCO [42] dos Estados Unidos e ACCUREC [43] da Alemanha.

As rotas pirometalúrgicas apresentam como vantagem a recuperação de cádmio de alta pureza, maior que 99,95 %, mas o alto consumo energético e a emissão de efluentes foram apontados como desvantagens do método. Ao contrário disso, os processos hidrometalúrgicos foram apontados na literatura [8,17,18,44] como métodos muito seletivos e também eficientes na recuperação de metais de resíduos com alta pureza e, apresentando vantagens em relação às rotas pirometalúrgicas como menor custo energético, possibilidade de recuperação de reagentes e menor poluição atmosférica. O processo holandês para reciclagem das baterias de Ni-Cd, o TNO [45], é baseado numa rota hidrometalúrgica [8,17,18,44].

Para a reciclagem utilizando uma rota hidrometalúrgica, é necessário que os metais estejam em solução, e para tanto, inicialmente é feita uma lixiviação, geralmente ácida, das baterias. Numa segunda etapa, vários métodos podem ser aplicados à separação dos diversos metais presentes na solução resultante da lixiviação, como a eletrólise, precipitação química e extração por solventes [12]. Uma alternativa à lixiviação ácida foi relatada por Cerruti et al. [46] e por Zhu et al [47], onde ácido sulfúrico foi produzido em biorreatores, caracterizando um processo de biolixiviação eficiente e econômico, de acordo com os autores, aplicado à amostras de baterias de Ni-Cd.

Bartolozzi et al. [48] desenvolveram uma rota completamente hidrometalúrgica para

a recuperação de ferro, cádmio e níquel de baterias de Ni-Cd. Para a etapa de lixiviação os autores utilizaram H_2SO_4 e H_2O_2 , e para a separação dos metais utilizaram eletrólise e precipitação química. Inicialmente, ferro foi precipitado como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pela alcalinização da solução lixiviada. Em seguida, utilizando eletrólise, cádmio foi retirado da solução com uma eficiência de 99 %, e, por último, 98 % do níquel presente na solução foi recuperado na forma de um precipitado, NiCO_3 , pela adição NaOH e Na_2CO_3 .

Rudnik e Nikiel [49] também propuseram um processo hidrometalúrgico para recuperação de ferro, cádmio e níquel. Após lixiviação com H_2SO_4 , cádmio foi recuperado por eletrólise. Em seguida, ferro foi retirado da solução por precipitação na forma de hidróxido. De acordo com os autores, esta etapa é necessária para subsequente recuperação de níquel por eletrólise. Cádmio e níquel foram recuperados com eficiência igual a 92 % e 67 %, respectivamente. A pureza dos produtos obtidos ao final do processo foi superior a 98 % para os dois metais.

Freitas et al. [10] utilizaram H_2SO_4 na lixiviação dos eletrodos e depois estudaram a recuperação de cádmio por precipitação química, na forma de hidróxido, e eletrodeposição, utilizando a técnica galvanostática. Precipitação química e eletrodeposição após etapa de lixiviação por H_2SO_4 também foram estudadas por Rozário et al. [50], mas para recuperação de níquel dos eletrodos das baterias de Ni-Cd.

A técnica de extração por solventes tem sido bastante relatada na literatura na etapa de separação dos metais no processo de reciclagem de baterias de Ni-Cd e a alta seletividade tem sido apresentada como uma vantagem desta técnica. Em síntese, estes trabalhos estudam diferentes condições de lixiviação e a seletividade de diversos extratantes, objetivando obter uma maior eficiência na separação dos metais.

Lixiviação com HCl foi relatada por Reddy et al. [16] e as soluções obtidas na

lixiviação foram submetidas à extração por solventes em três etapas. Cádmio foi separado na primeira etapa, utilizando-se como extratante Cyanex 923 (uma mistura de óxido de trihexilfosfina, óxido de hexildioctilfosfina, óxido de dihexiloctilfosfina e óxido de trioctilfosfina). Numa segunda etapa, cobalto foi retirado da solução quando Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) foi utilizado como extratante. Por último, níquel foi extraído utilizando-se TOPS 99, (ácido bis-2-etil-hexil fosfórico). A eficiência de recuperação dos três metais foi superior a 99 %. Todos os extratantes foram diluídos em querosene.

Reddy e Priya [17] também estudaram uma rota hidrometalúrgica utilizando extração por solventes para recuperação de cádmio, níquel e cobalto de baterias de Ni-Cd. A lixiviação também foi feita utilizando HCl e os extrantes utilizados foram Cyanex 923 para extração de cádmio, e Cyanex 272 para extração de cobalto. Eficiência superior a 99 % foi relatada na recuperação dos metais.

Uma lixiviação das baterias com H_2SO_4 foi proposta por Nogueira e Delmas [44], e o processo de recuperação consistiu na etapa de lixiviação seguida de duas etapas de extração por solvente orgânico, onde primeiramente extraiu-se cádmio utilizando D2EHPA (ácido bis-2-etil-hexil fosfórico) como extratante, e em seguida, utilizou-se Cyanex 272 para extrair cobalto, separando-o de níquel. A recuperação dos metais atingiu eficiência de 99,7 % para cádmio e 99,5 % para cobalto.

Reddy et al. [18] também utilizaram lixiviação com H_2SO_4 e o extratante utilizado para a separação de cádmio dos demais metais foi Cyanex 301 (ácido bis(2,4,4-trimetil-pentil) ditiofosfínico) e para a extração seletiva de cobalto, o extratante Cyanex 272. A eficiência de recuperação obtida no processo foi superior a 99,9 %.

Cyanex 272 também foi utilizado por Mantuano et al. [51] para separação de cádmio e níquel após a etapa de lixiviação, porém cobalto foi coextraído com cádmio. Para

aumentar a eficiência do processo, os autores propõem a utilização de D2EHPA na separação destes metais.

Apesar dos excelentes desempenhos alcançados pela extração por solventes, deve-se citar o fato deste sistema de extração líquido-líquido, por utilizar solventes orgânicos como a querosene, ser considerado agressivo ao meio ambiente e nocivo à saúde humana [52], tornando importante, o desenvolvimento de técnicas de extração mais limpas que possam substituí-la [53,54].

1.4. Sistemas aquosos bifásicos

Uma metodologia de extração que vem sendo apresentada na literatura como alternativa ambientalmente segura à extração por solventes são os sistemas aquosos bifásicos, SAB. Estes sistemas têm como principal componente formador a água, o que, associado ao fato dos demais componentes não serem tóxicos nem inflamáveis, e em alguns casos, biodegradáveis, justifica o enquadramento dos SAB às novas perspectivas ambientais da química [52,55,56].

Os SAB são formados espontaneamente quando duas soluções aquosas de polímeros hidrossolúveis quimicamente diferentes ou uma solução aquosa de polímero e uma de eletrólito são misturadas. A formação do sistema heterogêneo só ocorre em determinadas condições termodinâmicas como temperatura, pressão e concentração dos componentes, condições estas que são específicas para cada SAB [32]. A mistura das soluções aquosas nas condições necessárias para a formação de um sistema heterogêneo vai resultar na formação de duas fases líquidas e imiscíveis, sendo a fase superior, enriquecida com polímero, e a fase inferior, enriquecida com sal, ou com o segundo polímero, se for o caso [52].

A composição química das duas fases em equilíbrio termodinâmico é geralmente

representada por meio de um diagrama de fases como mostrado na Figura 1, que representa um SAB formado por um polímero e um sal inorgânico.

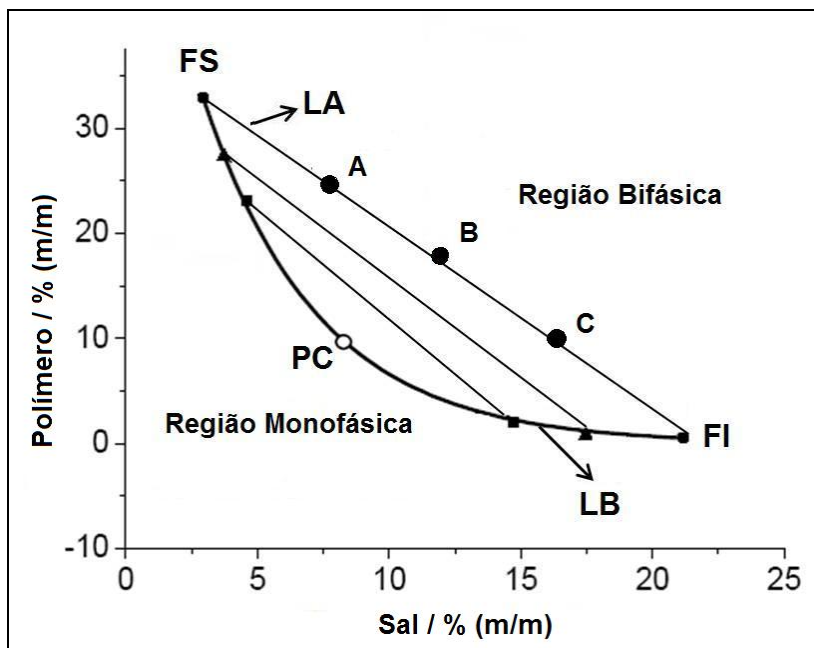


Fig. 1. Representação gráfica de um diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB formado por copolímero tribloco + sal inorgânico + água.

Neste diagrama, a concentração de sal do sistema se encontra no eixo das abscissas e a concentração do copolímero, no eixo das ordenadas. Estas concentrações geralmente são dadas em porcentagem mássica, % (m/m). A linha binodal, LB, identifica as mínimas concentrações dos componentes em que o sistema se encontrará heterogêneo e em equilíbrio termodinâmico, e sua posição no diagrama pode variar com o tipo e a massa molar média do polímero, natureza química do sal, temperatura, pressão e pH do meio [57]. Existem diferentes métodos para a obtenção da linha binodal, sendo geralmente utilizados os métodos de titulação turbidimétrica e de análise das composições das fases [58].

A Figura 1 apresenta também as linhas de amarração, LA, que determinam a concentração das duas fases em equilíbrio termodinâmico. Ao longo de uma mesma LA, em qualquer ponto de composição global utilizado para o preparo de um SAB, todas as propriedades termodinâmicas intensivas serão iguais, enquanto as propriedades termodinâmicas extensivas serão diferentes. Por exemplo, os pontos de composição global A, B e C terão uma mesma composição de fase superior, identificada pelo ponto FS, e uma mesma composição de fase inferior, dada por FI. Em compensação, os volumes das fases serão diferentes em cada um destes pontos [52].

Um parâmetro importante no estudo de um SAB é o comprimento de linha de amarração, CLA. Este é um valor numérico calculado que mede a distância entre os pontos FS e FI no diagrama de fases, expressando a diferença entre as propriedades intensivas de ambas as fases. Ou seja, quanto maior o valor de CLA, mais distintas são estas propriedades entre as duas fases, o que sabidamente eleva o coeficiente de partição do analito de interesse. Este parâmetro é calculado de acordo com a Equação 2 [52].

$$CLA = \sqrt{(C_{pol}^{FS} - C_{pol}^{FI})^2 + (C_{sal}^{FS} - C_{sal}^{FI})^2} \quad (2)$$

Sendo que C_{pol}^{FS} e C_{pol}^{FI} são as concentrações de polímero em fase superior e inferior, respectivamente, e C_{sal}^{FS} e C_{sal}^{FI} são as concentrações de sal em fase superior e inferior, respectivamente. O CLA torna-se bastante importante quando se deseja comparar o comportamento de partição de um soluto em diferentes SAB. Neste caso, os CLA dos sistemas estudados devem ser os mais próximos possíveis [52].

A adição de um soluto num determinado SAB resultará numa concentração preferencial deste soluto em uma das fases, determinada por interações específicas entre este e os componentes de cada fase. Esta característica dos SAB torna viável sua aplicação à separação, concentração e purificação de várias substâncias.

O comportamento de um soluto num SAB pode ser estudado em termos de relação

de distribuição, D , que é definida pela razão entre a concentração do analito na fase superior e fase inferior, conforme Equação 3 [52].

$$D = \frac{\text{Concentração do analito em FS}}{\text{Concentração do analito em FI}} \quad (3)$$

Dentre os solutos cujo comportamento de partição já foi estudado em SAB estão as biopartículas [59-61], fármacos [62,63] e íons metálicos [54,64-67].

A aplicação dos SAB à extração de biopartículas começou a ser realizada por Albertsson cerca de sessenta anos após a descoberta destes sistemas por Beijerinck, em 1896. Já os primeiros estudos de extração de íons metálicos só se deram no final da década de 1980 com os trabalhos de Zvarova et al. [64] que estudou o comportamento de íons metálicos na presença de agentes extratores solúveis em água.

A influência de algumas variáveis sobre a partição de íons metálicos já foi estudada. Dentre estas variáveis estão a composição global do sistema, pH, temperatura, natureza do sal, concentração e natureza do extratante. Preferencialmente, os sistemas formados por um polímero e um eletrólito têm sido mais utilizados quando a partição de íons metálicos é estudada, devido aos maiores valores de coeficiente de distribuição atingidos em relação aos estudos realizados em SAB formados por dois polímeros diferentes. O polímero utilizado geralmente é o poli(óxido de etileno), PEO [52].

Os cátions metálicos, ao contrário de alguns ânions como o íon pertecnetato, TcO_4^- , quando adicionados num SAB tendem a se concentrar na fase rica em sal, possuindo coeficientes de distribuição menores que 1. Por isso, quando se deseja particioná-los para a fase rica em polímero, há a necessidade de se adicionar um extratante ao sistema [52]. Vale ressaltar uma pequena diferença entre os termos extratante e complexante. O extratante promove a extração do íon metálico para uma determinada fase, enquanto que o complexante promove a extração do íon metálico devido à formação de um complexo metálico, que tem afinidade pelos componentes formadores da fase de interesse. Alguns

dos extratantes já aplicados à extração de íons metálicos são os haletos [54,66,67], tiocianato e 1-nitroso-2-naftol [65]. A escolha do extratante, além da afinidade pelo íon de interesse, também é feita de acordo com a hidrofobicidade do polímero. Outro fator a ser considerado ao se escolher um complexante é a seletividade desejada para os metais estudados.

A utilização de complexantes pouco solúveis em água na construção de um SAB representou um avanço no estudo de partição de íons metálicos, uma vez que a extração destes íons estava restrita ao uso de extratantes solúveis em água [52]. Este avanço só foi possível devido ao desenvolvimento de novos SAB, como aqueles formados por copolímeros tribloco [55], a exemplo do copolímero tribloco pluronic L35 ((EO)₁₁(PO)₁₆(EO)₁₁), que em determinada concentração e temperatura, sofrem processos de micelização, formando micelas com núcleos hidrofóbicos e coroa hidrofílica. Sendo assim, a solubilização do complexante insolúvel e também do complexo metálico se torna possível, ocorrendo no domínio hidrofóbico [53,65].

Os SAB já foram aplicados a extração dos cátions Cd(II) e Ni(II). Num primeiro exemplo, a extração do íon cádmio em SAB formado por PEO, massa molar média igual a 1550 g mol⁻¹ e (NH₄)₂SO₄ foi realizada por Bulgariu et al. [66] utilizando como extratante o íon iodeto. Neste trabalho, foi constatada a influência do pH sobre o número de coordenação do complexo metálico formado, e consequentemente, sobre a partição do metal para a fase rica em polímero, observando-se uma eficiência de extração maior em menores valores de pH, devido à formação de complexos aniônicos com números de coordenação maiores. A interação destas espécies com a fase rica em polímero seria mais favorecida do que a interação de complexos aniônicos com número de coordenação menor, ou ainda espécies neutras e catiônicas.

Em outro trabalho, Yoshkuni et al. [68] estudaram a extração de Ni(II) em SAB

formado por PEO 400 g mol^{-1} e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dimetilglioxima foi utilizada como complexante e o complexo metálico formado foi extraído quantitativamente para a fase rica em PEO, sendo a determinação do metal feita por espectrofotometria em comprimento de onda igual a 470 nm. O método proposto foi considerado eficiente para determinação do íon em amostras de aço.

Um SAB com formação de meio micelar também já foi aplicado à partição de Cd(II) e Ni(II) quando Rodrigues et al. [65], estudaram o comportamento dos íons na presença de extratantes solúveis em água, iodeto e tiocianato, e também um extratante pouco solúvel em água, o 1-nitroso-2-naftol. Neste trabalho o sistema utilizado era formado por copolímero tribloco L35 e Na_2SO_4 . Um resultado importante deste trabalho foi obtido com a utilização de iodeto como extratante, quando se obteve uma extração para a fase rica em copolímero próxima de 100 % para Cd(II), enquanto Ni(II) permaneceu na fase rica em sal.

Estes dados indicam a potencial aplicação de SAB à separação destes íons metálicos em amostras reais como as baterias de Ni-Cd.

2. Objetivos

Desenvolver um novo método para separar os íons cádmio e níquel presentes em baterias do tipo Ni-Cd, utilizando um SAB formado por copolímero L35, H_2O e Li_2SO_4 na presença do extratante KI. Estudar a influência dos parâmetros quantidade de extratante adicionado ao sistema, comprimento da linha de amarração, razão mássica das fases do SAB, lixiviação e fator de diluição das amostras de bateria sobre a porcentagem de extração dos metais para a fase rica em polímero.

3. Referências

- [1] C. Baird, Química Ambiental, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [2] C. N. Costa, E. J. Meurer, C. A. Bissanti, P. A. Selbach, Contaminantes e poluentes do solo e meio ambiente. In: E. J. Meurer, Fundamentos de química do solo. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006, p. 215-250.
- [3] L. R. G. Guilherme, J. J. Marques, M. A. P. Pierangeli, D. Q. Zuliani, M. L. Campos, G. Marchi, Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos, Tópicos de ciência do solo 4 (2005) 345-390.
- [4] CONAMA, Conselho Nacional do Meio ambiente, Resolução nº 257 de 2/6/1999.
- [5] A. M. Bernardes, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório, Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation, J. Power Sources 124 (2003) 586–592.
- [6] D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório, Recycling of nickel–cadmium batteries using coal as reducing agent, J. Power Sources 157 (2006) 600-604.
- [7] C.A. Nogueira, F. Margarido, Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni–Cd batteries, Waste Management 27 (2007) 1570–1579.
- [8] C. A. Nogueira, F. Margarido, Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media, Hydrometallurgy 72 (2004) 111-118.
- [9] A. P. M. G. Barandas, I. M. Valverde Junior, J. C. Afonso, J. L. Mantovano, J. W. S. D. Cunha, Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP), Quim. Nova 30 (2007) 712-717.
- [10] M.B.J.G. Freitas, T.R. Penha, S. Sirtoli, Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni–Cd batteries, J. Power Sources 163 (2007) 1114–1119.
- [11] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies, J. Power Sources 130 (2004) 291–298.
- [12] D. C. R. Espinosa, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenório, An overview on the current processes for the recycling of batteries, J. Power Sources 135 (2004) 311–319.
- [13] F. Putois, Market for nickel-cadmium batteries. J. Power Sources 57 (1995) 67-70.
- [14] J. A. S. Tenório, D. C. R. Espinosa, Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries, J. Power Sources 108 (2002) 70–73.
- [15] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, Recent development of carbon materials for Li ion batteries, Carbon 38 (2000) 183-197.

- [16] B. R. Reddy, D. N. Priya, S. V. Rao, P. Radhika, Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni–Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 253–261.
- [17] B. R. Reddy, D. N. Priya, Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel–cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272, *J. Power Sources* 161 (2006) 1428–1434.
- [18] B. R. Reddy, D. N. Priya, K. H. Park, Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni–Cd batteries using phosphorus based extractants, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 161–166.
- [19] D. C. R. Espinosa, *Reciclagem de Baterias de Níquel-Cádmio*, São Paulo, SP: USP, 2002, 195p. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade de São Paulo, 2002.
- [20] T. R. N. Roman, E. G. Lima, R. Azoubel, F. Batigália, Toxicidade do cádmio no homem, *HB Científica* 9 (2002) 43–48.
- [21] M. Vahter, M. Berglund, A. Åkesson, C. LideHn, Metals and Women's Health, *Environmental Research* 88 (2002) 145–155.
- [22] S. Sekowski, A. Kazmierczak, J. Mazur, M. Przybyszewska, M. Zaborski, D. Shcharbin, T. Gabryelak, S. Sekowski, The interaction between PAMAM G3.5 dendrimer, Cd^{2+} , dendrimer– Cd^{2+} complexes and human serum albumin, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* (2008), doi:10.1016/j.colsurfb.2008.11.006
- [23] S.V.S. Rana, Metals and apoptosis: Recent developments, *J Trace Elem Med Biol* 22 (2008) 262–284.
- [24] G. Bertin, D. Averbek, Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review), *Biochimie* 88 (2006) 1549–1559.
- [25] M. Kasuya, Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. *Water Science and Technology* 42 (2000) 147–154.
- [26] M. Lasfer, N. Vadrot, L. Aoudjehane, F. Conti, A. F. Bringuier, G. Feldmann, F. Reyl-Desmars, Cadmium induces mitochondria-dependent apoptosis of normal human hepatocytes, *Cell Biol Toxicol*, 24, 55–62, 2008.
- [27] E.L.B. Novelli, R.T. Hernandesa, J.L.V.B. Novelli Filho, L.L. Barbosa, Differential/combined effect of water contamination with cadmium and nickel on tissues of rats, *Environ. Pollut.* 103 (1998) 295–300.
- [28] M.P. Waalkes, Cadmium carcinogenesis in review, *J. Inorg. Biochem.* 79 (2000) 241–244.
- [29] J. G. Hengstler, U. Bolm-Audorff, A. Faldum, K. Janssen, M. Reifenrath1, W. Götte, D. Jung, O. Mayer-Popken, J. Fuchs, S. Gebhard, H. G. Bienfait, K. Schlink, C. Dietrich, D. Faust, B. Epe, F. Oesch, Occupational exposure to heavy metals: DNA

damage induction and DNA repair inhibition prove co-exposures to cadmium, cobalt and lead as more dangerous than hitherto expected, *Carcinogenesis* 24 (2003) 63–73.

[30] M. Vahter, A. Åkesson, C. Lidén, S. Ceccatelli, M. Berglund, Gender differences in the disposition and toxicity of metals, *Environmental Research* 104 (2007) 85–95.

[31] C. J. Everett, I. L. Frithsen, Association of urinary cadmium and myocardial infarction, *Environmental Research* 106 (2008) 284–286.

[32] R. Chaffai, T. N. Seybou, B. Marzouk, E. El Ferjani, Effects of Cadmium on Polar Lipid Composition and Unsaturation in Maize (*Zea mays*) in Hydroponic Culture, *J Integr Plant Biol* 49 (2007) 1693–1702.

[33] P. F. Cardoso, Resposta de linhagens de arroz à exposição ao cádmio, Piracicaba, SP: USP, 2000, 55p. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade de São Paulo, 2000.

[34] L. F. Erlo, Respostas enzimáticas da linhagem superior CadG1 de *Aspergillus* sp. à exposição ao cádmio, Piracicaba, SP: USP, 2006, 59p. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade de São Paulo, 2006.

[35] A. F. Moraes, Abordagem da vulnerabilidade química e risco de contaminação dos solos por metais pesados em área dos municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo – MG, baseada nos constituintes dos solos retentores dos metais pesados, Belo Horizonte, MG: UFMG, 2007, 101p. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

[36] WHO, World Health Organization. Nickel in Drinking Water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2005.

[37] B. R. Reddy, D. N. Priya, Solvent extraction of Ni(II) from sulfate solutions with LIX 84I: Flow-Sheet for the separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II), *Analytical Sciences* 20 (2004) 1737-1740.

[38] V. V. Guaracho, Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria, Curitiba, PR: UFPR, 2005, 135p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, 2005.

[39] O. Erdogul, F. Erlibir, Distribution of cobalt, lead and nickel in various vegetables from Kahramanmaras. *Environmental Contamination and Toxicology*, 77 (2006) 282-288.

[40] M.E. Schweers, J.C. Onuska, R.K. Hanewald, A pirometallurgical process for recycling cadmium containing batteries. In: HMC-SOUTH '92, Anais. New Orleans, 1992, 333-335.

[41] T. Anulf, SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries – an industrialized and environmentally safe process, In: 6th INTERNATIONAL CADMIUM CONFERENCE. 1990. Anais, Cadmium Association (UK), 1990. 161-163.

- [42] R. H. Hanewald, W. A. Munson, D. L. Schweyer, Processing EAF dusts and Other Nickel-Chromium Waste Materials Pyrometallurgically at INMETCO, Minerals and Metallurgical Processing, nov., 1992, 169-173.
- [43] ALD Vacuum Technologies AG. Vacuum Thermal Recycling of Spent Batteries. ALD Vacuum Technologies Technical Information, mar., 2001.
- [44] C.A. Nogueira, F. Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction, Hydrometallurgy 52 (1999) 267–287.
- [45] Nederlands Organisatie Voor Toegepastnatuurwetenschappelijk Onderzoek tno, Delft, Holanda. VAN ERKEL, J. Recovery of Cd and Ni from batteries, Patente estadunidense nº: US 5407463. 18 de abril de 1992.
- [46] C. Cerruti, G. Curutchet, E. Donati, Bio-dissolution of spent nickel–cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*, J. Biotechnol. 62 (1998) 209–219.
- [47] N. Zhu, L. Zhang, C. Li, C. Cai, Recycling of spent nickel–cadmium batteries based on bioleaching process, Waste Management 23 (2003) 703–708.
- [48] M. Bartolozzi, G. Braccini, S. Bonvini, P. F. Marconi, Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries, J. Power Sources 55 (1995) 247-250.
- [49] E. Rudnik, M. Nikiel, Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries, Hydrometallurgy 89 (2007) 61–71.
- [50] A. Rozário, R.K. Silva e Silva, M.B.J.G. Freitas, Recycling of nickel from NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of spent Ni–Cd batteries, J. Power Sources 158 (2006) 754–759.
- [51] D. P. Mantuano, G. Dorella, R. C. A. Elias, M. B. Mansur, Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, J. Power Sources 159 (2006) 1510–1518.
- [52] 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, Quim. Nova 29 (2006) 1332-1339.
- [53] M. C. H. da Silva, L.H. M. da Silva, F. J. Paggioli, A novel micellar medium using triblock copolymer for cobalt determination, Anal. Sci. 21 (2005) 933-937.
- [54] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Hg (II) extraction in a PEG-based aqueous two-phase system in the presence of halide ions. I. Liquid phase analysis, Central European Journal of Chemistry 4, (2006) 246-257.
- [55] 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 Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , or MgSO_4 , J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 2260-2264.

[56] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. F. Batista, C. C. Silveira, “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa, *Quim. Nova* 26 (2003) 123-129.

[57] L. H. M. da Silva, M. C. H. da Silva, A. F. Mesquita, K. S. Nascimento, J. S. R. Coimbra, L. A. Minim, Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 1457-1461.

[58] B.Y. Zaslavsky, Aqueous Two Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker: New York, 1995.

[59] J. Benavides, J. A. Mena, M. Cisneros-Ruiz, O. T. Ramírez, L. A. Palomares, M. Rito-Palomares, Rotavirus-like particles primary recovery from insect cells in aqueous two-phase systems, J. Chromatog. B 842 (2006) 48–57.

[60] D. Platis, N. E. Labrou, Development of an aqueous two-phase partitioning system for fractionating therapeutic proteins from tobacco extract, J. Chromatog. A, 1128 (2006) 114–124.

[61] C. A. S. Silva, J. S.R. Coimbra, E. E. Garcia Rojas, L. A. Minim, L. H. M. da Silva, Partitioning of caseinomacropeptide in aqueous two-phase systems, J. Chromatogr. B 858 (2007) 205–210.

[62] Q. Cao, S. Li, C. He, K. Li, F. Liu, Extraction and determination of papaverin in pericarpium papaveris using aqueous two-phase system of poly(ethylene glycol)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ coupled with high-performance liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta* 590 (2007) 187–194.

[63] S. Li, C. He, F. Gao, D. Li, Z. Chen, H. Liu, K. Li, F. Liu, Extraction and determination of morphine in compound liquorice using an aqueous two-phase system of poly(ethylene glycol)/ K_2HPO_4 coupled with HPLC, *Talanta* 71 (2007) 784–789.

[64] T. I. Zvarova, V. M. Shkinev, G. A. Vorob'eva, B. Ya. Spivakov, Yu. A. Zolotov, Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer, *Microchim. Acta* 84 (1984) 449-458.

[65] 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, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 689–695.

[66] L. Bulgariu, D. Bulgariu, I. Sârghie, T. Malutan, Cd(II) Extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases, *Central European Journal of Chemistry* 1 (2007) 291-302.

[67] D. Bulgariu, L. Bulgariu, D. Juravle, D. Condorachi, Separation of uranium(VI) from soils by extraction in aqueous peg (1550) – Na_2SO_4 – Na_2CO_3 two-phase systems.

I. Preliminary results, *Environmental Engineering and Management Journal*. 7 (2008) 389-395.

[68] N. Yoshikuni, T. Baba, N. Tsunoda, K. Oguma, Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel, *Talanta* 66 (2005) 40–44.

Capítulo 2

Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico

Resumo

Foi investigado o comportamento de extração dos íons cádmio e níquel, contidos em baterias do tipo Ni-Cd, utilizando sistema aquoso bifásico, SAB, formado por copolímero tribloco L35, sulfato de lítio e água. A extração destes metais da fase enriquecida em Li_2SO_4 para a fase rica em L35 é influenciada pelos seguintes parâmetros: quantidade do extratante iodeto de potássio adicionado, comprimento da linha de amarração (CLA), razão mássica entre as fases, lixiviação e fator de diluição das amostras de bateria. Extrações máximas de cádmio Cd ($99,2 \pm 3,1 \%$) e de níquel ($10,6 \pm 0,4 \%$) foram obtidas quando as baterias foram lixiviadas com HCl sendo os demais parâmetros CLA, concentração de KI adicionada ao SAB, razão mássica das fases e fator de diluição da amostra de bateria iguais a 62,53 % (m/m), 50,00 mmol kg^{-1} , 0,5 e 35, respectivamente. O método proposto mostrou ser eficiente para extrair os metais em questão, apresentando ainda a vantagem de ser ambientalmente seguro, pois o SAB utilizado é formado por compostos não tóxicos e uma macromolécula biodegradável.

Palavras-chave: Baterias de Ni-Cd; sistema aquoso bifásico; extração líquido-líquido; iodeto de potássio; cádmio; níquel

Abstract

The separation of Cd and Ni from NiCd batteries using aqueous two-phase system, ATPS, formed by copolymer L35, Li_2SO_4 and water, was investigated. The extraction of these metals for the upper phase of the ATPS is influenced by the amount of extractant added (potassium iodide), tie line length (TLL), mass ratio between the phases of the ATPS, leaching and the dilution factor of battery sample. A maximum extraction of Cd ($99.2 \pm 3.1 \%$) and Ni ($10.6 \pm 0.4\%$) was obtained when the batteries were leached with HCl and the parameters TLL, concentration of KI added in ATPS, mass ratio of the phases and the dilution factor of battery sample were equal to 62.53 % (m/m), $50.0 \text{ mmol kg}^{-1}$, 0.5 and 35, respectively. The proposed method proved to be efficient to separate the metals in question and also has the advantage of being environmentally safe, because the ATPS used are formed by biodegradable copolymer and constituted mostly of water.

Keywords: NiCd batteries; aqueous two-phase system; liquid-liquid extraction; iodide potassium; cadmium; nickel.

1. Introdução

As baterias do tipo Ni-Cd são fontes de energia recarregáveis e muito utilizadas em aparelhos eletrônicos portáteis. Esta grande demanda ocorre por estes sistemas eletroquímicos apresentarem vantagens como baixo custo, alta densidade de energia e alta capacidade de armazenamento [1].

Com valores de concentração de cádmio e de níquel em torno de 14 % e 24,5 %, respectivamente, estas baterias tornam-se resíduos economicamente atrativos para a reciclagem, sendo consideradas fontes secundárias destes metais. Infelizmente, devido

ao alto teor destes metais, estas baterias tornam-se também resíduos perigosos, e o seu descarte inadequado é uma fonte de contaminação para a água e o solo [2-5].

O cádmio é um metal tóxico e de caráter cumulativo, classificado como um agente carcinogênico humano [6] enquanto o níquel, que também é um metal tóxico, produz efeitos à saúde que vão desde alergia até o risco de câncer pulmonar ou gastrointestinal, além do aumento da incidência de tumores malignos [7].

Vários processos de reciclagem de baterias de Ni-Cd são utilizados atualmente, sendo em geral baseados em métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Os métodos pirometalúrgicos empregam uma volatilização seletiva dos metais a altas temperaturas com posterior condensação de cádmio, obtendo-se cádmio metálico ou óxido de cádmio, ambos com elevada pureza. Mesmo apresentando desvantagens como o alto consumo energético e a emissão de efluentes tóxicos, o pirometalúrgico é o método predominante nos processos adotados por vários países para a reciclagem dessas baterias, destacando-se os processos SNAM-SAVAM, da França, SAB-NIFE, da Suécia, INMETCO dos Estados Unidos e ACCUREC da Alemanha [8]. Entretanto, os processos hidrometalúrgicos têm sido destacados na literatura por serem considerados seletivos e eficientes na recuperação de metais com alta pureza a partir de resíduos complexos. Métodos hidrometalúrgicos apresentam algumas vantagens em relação às rotas pirometalúrgicas como o menor custo energético, possibilidade de recuperação de reagentes e menor poluição atmosférica. O processo holandês para reciclagem das baterias de Ni-Cd, o TNO, é baseado numa rota hidrometalúrgica [9-11].

Para a reciclagem utilizando o processo hidrometalúrgico, inicialmente é feita uma lixiviação ácida das baterias, e posteriormente, os íons metálicos dissolvidos podem ser separados por vários métodos, como a eletrólise [1,12-16], precipitação química [1] e a extração por solventes [2,3,17,18].

Por apresentarem vantagens como alta seletividade e fácil dimensionamento para escala industrial, a extração por solventes tem sido estudada em vários trabalhos que desenvolvem rotas hidrometalúrgicas de reciclagem das baterias de Ni-Cd. Em síntese, estes trabalhos estudam diferentes condições de lixiviação e a seletividade de diversos extratantes, objetivando obter uma maior eficiência na separação dos metais.

Reddy et al. [2] e Reddy e Priya [17] separaram cádmio dos demais metais utilizando-se o extratante Cyanex 923 (uma mistura de óxido de trihexilfosfina, óxido de hexildiocetilfosfina, óxido de dihexiloctilfosfina e óxido de trioetilfosfina) diluído em querosene. A eficiência de recuperação obtida em ambos os processos foi superior a 99,9 %. Nogueira e Delmas [9] extraíram cádmio inicialmente com o extratante D2EHPA (ácido bis-2-etil-hexil fosfórico) e em uma segunda etapa utilizaram Cyanex 272 para extração seletiva de cobalto. A recuperação dos metais durante a etapa de extração atingiu 99,7 % para cádmio e 99,5 % para cobalto. Reddy et al. [3] utilizaram Cyanex 301 (ácido bis(2,4,4-trimetil-pentil) ditiofosfínico) para extração de cádmio e Mantuano et al. [18] utilizaram Cyanex 272 para separação de cádmio e níquel, porém, cobalto foi coextraído com cádmio. Cádmio foi extraído cerca de 85 %, enquanto níquel foi extraído 18 %, ambos em pH = 5,5.

Contudo, os sistemas de extração líquido-líquido relatados acima, por utilizarem solventes orgânicos, são considerados agressivos ao meio ambiente e nocivos à saúde humana [23], tornando-se importante o desenvolvimento de técnicas de extração alternativas que sejam mais limpas e ambientalmente seguras. Neste contexto, os SAB são sistemas de extração líquido-líquido muito promissores para a separação de metais, pois são constituídos majoritariamente por água, e os demais componentes formadores não são tóxicos nem inflamáveis [24,25].

Os SAB são formados pela mistura de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente distintos ou de um polímero e de um eletrólito, em determinadas condições termodinâmicas, resultando no surgimento de duas fases em equilíbrio, sendo uma delas rica em polímero e a outra concentrada em eletrólito ou no segundo polímero [24]. Preferencialmente, os sistemas formados por um polímero e um eletrólito têm sido mais utilizados quando a partição de íons metálicos é estudada [24,28].

O trabalho aqui descrito propõe um novo método para separar os íons cádmio e níquel presentes em baterias do tipo Ni-Cd, utilizando um SAB formado por copolímero L35, H₂O e Li₂SO₄ na presença do extratante KI. A influência de alguns parâmetros (quantidade de extratante adicionado, comprimento da linha de amarração, razão mássica das fases do SAB, lixiviação e fator de diluição das amostras de bateria) sobre a porcentagem de extração dos metais foi investigada. Este novo método, além de ser um economicamente viável, por não fazer uso de solventes orgânicos e ser reciclável, é estratégico e compatível com a Química Verde.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais e reagentes

Copolímero L35, com massa molar média numérica igual a 1900 g mol⁻¹ e fórmula molar ((EO)₁₁(PO)₁₆(EO)₁₁), fabricado pela ALDRICH (Milwaukee, WI, EUA). Sulfato de lítio monohidratado, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônio, cloreto de cádmio monohidratado e iodeto de potássio. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. Para cada ciclo de análise foi utilizada uma bateria cilíndrica de telefone sem fio, marca Panasonic, modelo P-P301 (KX- A36A) 3,6V 300mAH. Água destilada foi utilizada em todos os experimentos.

2.2. Estudo da Lixiviação das amostras de bateria

Foram estudadas duas metodologias de lixiviação das baterias, uma utilizando HCl e outra, uma mistura de H_2SO_4 e H_2O_2 . A massa dos acumuladores foi medida após a retirada do invólucro plástico e dos fios conectores das baterias e em seguida foram submetidos à etapa de lixiviação, feita em balão de destilação.

A lixiviação com HCl ocorreu à 40 °C, durante 10 h, numa razão de 150,0000 g de material sólido para 1,00 L de ácido [29]. Na lixiviação com H_2SO_4 e H_2O_2 , utilizou-se uma razão de 2 mL de H_2SO_4 32 % (m/m), 6 mL de água destilada e 1 mL de H_2O_2 30 % (m/v) por grama de material sólido. A lixiviação foi realizada a 70 °C, durante 2 h [13].

As soluções obtidas foram filtradas e transferidas para balões de 500,0 mL e os volumes completados com água destilada. Essas soluções foram denominadas “*Soluções estoque de Bateria*”. As concentrações de Cd e Ni destas soluções foram determinadas periodicamente utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama (VARIAN SpectrAA-200).

2.3. Construção dos SAB e determinação de Cd e Ni

Os SAB foram preparados pela mistura de soluções estoque de L35 (59,11 % (m/m)) e Li_2SO_4 (22,40 % (m/m)) contendo diferentes concentrações de KI e metal, respectivamente. As soluções de KI foram preparadas utilizando como solvente a solução estoque de L35. As soluções diluídas de bateria foram preparadas utilizando como solvente a solução estoque de Li_2SO_4 . Os ensaios em branco foram preparados pela mistura da solução estoque de L35 (59,11 % (m/m)) contendo diferentes concentrações de KI e solução estoque de Li_2SO_4 (22,40 % (m/m)).

Após a mistura de massas definidas das soluções de L35 e de Li_2SO_4 , os SAB foram agitados manualmente por 5 min, centrifugados a 3.000 rpm durante 15 min e levados ao banho termostatzado a 25 °C por 24 h. As fases foram recolhidas e diluídas para a determinação das concentrações de Cd em fase superior, FS, e Ni em fase inferior, FI, por espectrometria de absorção atômica. A porcentagem de extração (% E) dos íons metálicos foi calculada de acordo com a Eq. (1).

$$\%E = \frac{(n_{M^{2+}})_{FS}}{(n_{M^{2+}})_T} \times 100 \quad (1)$$

Onde $(n_{M^{2+}})_{FS}$ é o número de mol do íon metálico em fase superior e $(n_{M^{2+}})_T$ é o número de mol do íon metálico no sistema todo.

2.4. Efeito da concentração de extratante

A % E de Cd e de Ni em diferentes concentrações de KI foi investigada. A amostra de bateria lixiviada com HCl foi utilizada neste estudo. Os SAB foram construídos pela mistura de 2,0000 g de solução de Li_2SO_4 22,40 % (m/m) contendo 1,00 mmol kg^{-1} de Cd (solução estoque de bateria ou sal de Cd) com 2,0000 g de solução de L35 59,11 % (m/m) contendo KI cujas concentrações variaram de 0 a 700,0 mmol kg^{-1} .

2.5. Influência do comprimento da linha de amarração

Estudou-se a extração de Cd e Ni em diferentes CLA. A Tabela 1 mostra os valores de CLA estudados e as respectivas concentrações de L35 e Li_2SO_4 na fase inferior e superior, bem como a composição global, em cada linha de amarração (LA) [25].

Em cada LA, os SAB foram preparados pela mistura de 2,0000 g de soluções de L35, com concentrações de KI variando de 0 a 700,0 mmol kg^{-1} e 2,0000 g de solução Li_2SO_4 contendo 2,00 mmol kg^{-1} de Cd (solução estoque de bateria lixiviada com HCl,

ou sal de Cd). A concentração de L35 e Li_2SO_4 das soluções estoque variou em função do CLA, conforme Tabela 2.

Tabela 1

Concentrações de L35 e Li_2SO_4 na FS, FI e total do SAB $\text{L35} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C, para cada LA.

CLA (% (m/m))	Composição global (% (m/m))		Composição da FS (% (m/m))		Composição da FI (% (m/m))	
	L35	Li_2SO_4	L35	Li_2SO_4	L35	Li_2SO_4
43,77	23,70	8,03	44,48	1,16	2,92	14,90
45,87	24,24	8,73	45,87	1,09	2,62	16,37
50,52	26,01	9,17	49,85	0,80	2,18	17,54
56,60	27,60	10,02	54,25	0,50	0,95	19,55
62,53	29,56	11,20	58,92	0,47	0,19	21,93

Tabela 2

Concentração de L35 e Li_2SO_4 nas soluções estoque utilizadas para preparar os SAB em cada LA.

CLA (% (m/m))	L35 (% (m/m))	Li_2SO_4 (% (m/m))
43,77	47,40	16,06
45,87	48,49	17,46
50,52	52,03	18,34
56,60	55,20	20,05
62,53	59,11	22,40

2.6. Influência da diluição da amostra de bateria

Estudou-se a extração de Cd e Ni em diferentes concentrações da solução estoque de bateria lixiviada com HCl. A 2,0000 g de solução de L35 59,11 % (m/m) com concentrações de KI entre 0 e 700,0 mmol kg^{-1} , adicionou-se 2,0000 g de solução de Li_2SO_4 22,40 % (m/m) contendo Cd (solução estoque de bateria) em concentrações

iguais a 1,00; 2,00; 7,00; 14,0 e 28,0 mmol kg⁻¹, correspondendo a fatores de diluição da solução estoque de bateria iguais a 70; 35; 10; 5; e 2,5, respectivamente.

2.7. Influência do pH

Avaliou-se a influência do pH da água utilizada para preparar as soluções de L35 e Li₂SO₄ sobre a % E dos íons, num intervalo de 1,00 a 6,00. O pH inicial da água destilada era igual a 5,30. O pH foi ajustado pela adição de solução de H₂SO₄ ou NH₄OH. Os SAB foram preparados pela mistura de 2,0000 g de solução de L35 47,40 % (m/m) contendo 350,0 mmol kg⁻¹ de KI à 2,0000 g de solução de Li₂SO₄ 16,06 % (m/m) contendo 2,00 mmol kg⁻¹ de Cd (solução estoque de bateria lixiviada com HCl).

2.8. Influência da razão mássica entre a FS e FI

A extração de Cd e Ni de solução estoque de bateria lixiviada com H₂SO₄ e H₂O₂ foi avaliada em sistemas com razões mássicas de FS e FI iguais a 0,5, 1 e 2. As concentrações de KI e de Cd nos SAB foram constantes em todas as razões mássicas, sendo que as concentrações de KI variaram de 0 a 350,0 mmol kg⁻¹, e a concentração de Cd foi igual a 1,00 mmol kg⁻¹. Logo, a concentração destas substâncias nas soluções estoque de L35 e Li₂SO₄ variou de forma a gerar os sistemas nas concentrações mencionadas acima.

Para razão mássica igual a 1, foram misturados 3,0000 g de soluções de L35 59,11 % (m/m) contendo KI e 3,0000 g de solução de Li₂SO₄ 22,40 % (m/m) contendo 2,00 mmol kg⁻¹ de Cd. Para razão mássica igual a 2, foram utilizados 4,0000 g de soluções de L35 59,01 % (m/m) contendo KI e 2,0000 g de solução de Li₂SO₄ 22,86 % (m/m) contendo 3,00 mmol kg⁻¹ de Cd. Quando se estudou razão mássica igual a 0,5, misturaram-se 2,0000 g de solução de L35 59,30 % (m/m) contendo KI e 4,0000 g de

solução de Li_2SO_4 22,16 % (m/m) contendo $1,50 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Cd.

3. Resultados e discussões

3.1. Efeito da concentração de extratante

Os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema aquoso bifásico $\text{L35} + \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4$, usado neste trabalho, foram obtidos da literatura [25]. Na Fig. 1 é representado o diagrama de fase deste SAB. O ponto G expressa a composição global ($\text{L35} = 29,56 \text{ \% (m/m)}$ e $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 11,20 \text{ \% (m/m)}$) utilizada nos estudos do comportamento de extração dos metais Cd e Ni. Os pontos S ($\text{L35} = 58,92 \text{ \% m/m}$ e $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 0,46 \text{ \% m/m}$) e I ($\text{L35} = 0,19 \text{ \% m/m}$ e $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 21,93 \text{ \% m/m}$) representam as composições das fases enriquecidas em copolímero e em sal, respectivamente. A LB indica a linha binodal, que separa a região monofásica da bifásica.

As concentrações das soluções aquosas de L35 e de Li_2SO_4 , indicadas pelo ponto G, foram escolhidas por produzirem fases com propriedades termodinâmicas intensivas bem distintas, intensificando assim a diferença no comportamento de extração dos íons Cd e Ni [24].

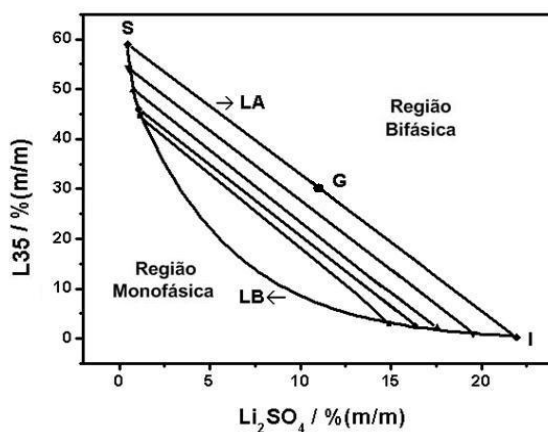


Fig. 1. Diagrama de fases para o SAB $\text{L35} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

A Fig. 2 apresenta a % E de Cd e Ni provenientes de amostra de bateria Ni-Cd lixiviada com HCl em função da concentração de KI na FS. Os resultados indicam que $(100,0 \pm 1,2)$ % de extração de Cd é obtida a partir de uma concentração de KI igual a $100,0 \text{ mmol kg}^{-1}$, enquanto o Ni foi extraído apenas cerca de 1,00 % para qualquer concentração de KI.

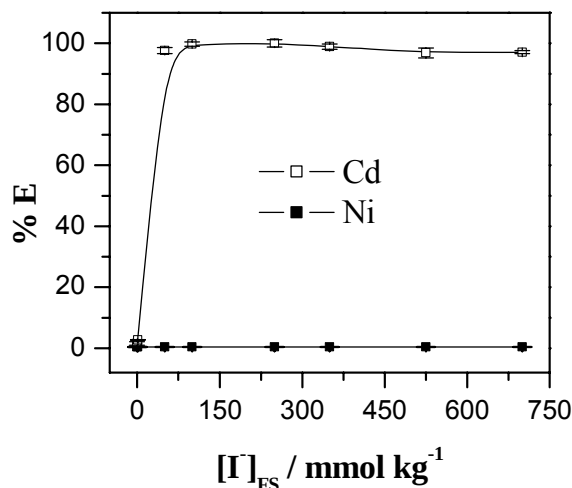


Fig. 2. Efeito da concentração de KI sobre a % E de Cd e Ni utilizando o SAB L35 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Cd $1,00 \text{ mmol kg}^{-1}$; Ni $0,94 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CV} \leq 1,68 \%$ ($n = 3$)).

O incremento na extração dos íons Cd com o aumento da concentração de KI até concentração igual a 100 mmol kg^{-1} é causado pela formação de complexos aniônicos entre o íon metálico e o haleto e à posterior transferência preferencial destes complexos da fase enriquecida em eletrólito para a fase concentrada em L35. Inicialmente, os íons Cd e Ni se encontram na fase rica em sal, interagindo com os ânions sulfato, conforme a Eq. (2).



A constante de estabilidade dos complexos metal-sulfato formados pode ser

representada pela Eq. (3), na qual, quanto maior for o valor de $\log K$, maior será a estabilidade termodinâmica do complexo formado:

$$\log K_{M(SO_4)_x^{(2x-n)-}} = \log \frac{[M(SO_4)_x^{(2x-n)-}]}{[M^{2+}][SO_4^{2-}]^x} \quad (3)$$

Os valores de $\log K_{CdSO_4}$ e $\log K_{NiSO_4}$ são respectivamente 2,3 e 2,4, indicando uma pequena diferença de estabilidade entre estes complexos [26].

Com a adição do extratante I^- , começam a ser formados novos complexos a partir da interação intermolecular cádmio-iodeto. O processo de formação do complexo e a constante de estabilidade são representados pelas Eq. (4) e (5), respectivamente.



$$\log K_{CdI_x^{(x-n)-}} = \log \frac{[CdI_x^{(x-n)-}]}{[Cd^{2+}][I^-]^x} \quad (5)$$

Os complexos de cádmio-iodeto podem ter vários números de coordenação, sendo apresentados na literatura constantes de formação para complexos com até quatro ligantes. Os valores de $\log K_1$, $\log K_2$, $\log K_3$ e $\log K_4$ são respectivamente 2,4; 1,6; 1,0 e 1,1 [26]. Em baixas concentrações de KI, são formados preferencialmente complexos com baixos números de coordenação, uma vez que estes têm as maiores constantes de estabilidade. Estes complexos seriam catiônicos, CdI^+ , e neutros, CdI_2 . O aumento na concentração de íons iodeto faz com que o equilíbrio da Eq. (4) seja deslocado no sentido de formar uma maior quantidade de complexos e, também, de produzir espécies químicas com números de coordenação maiores, gerando assim ânions complexos. Estes complexos aniônicos são então particionados para a fase rica em copolímero L35 devido a uma interação específica entre o complexo e os segmentos da macromolécula. Esta interação é atribuída à presença, nesta fase, de pseudopolications gerados por pares potenciais entre os cátions Li^+ e os segmentos óxido de etileno (EO) do copolímero

L35, que possui, em média, 50 % em massa de segmento EO. Sendo assim, há a formação de uma densidade de carga positiva ao longo da macromolécula do copolímero L35 e os complexos aniônicos de cádmio interagem eletrostaticamente com estes pseudopolications [30].

3.2. Influência do tipo de lixiviação das amostras de bateria

A Fig. 3 apresenta a influência do tipo de lixiviação da bateria sobre a % E dos íons Cd e Ni.

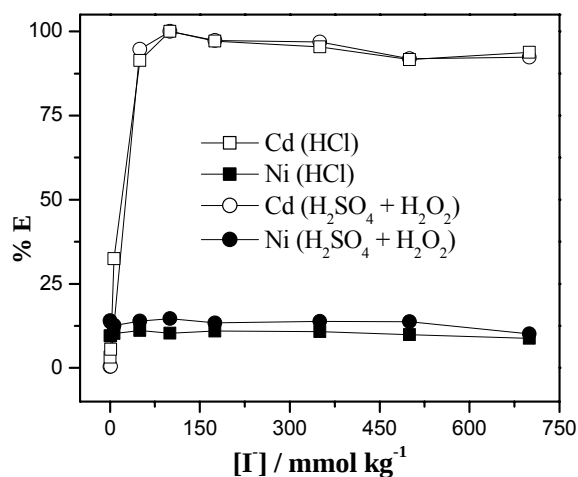


Fig. 3. Efeito do tipo de lixiviação sobre a % E de Cd e Ni (Cd 2,00 mmol kg⁻¹; (■) Ni 2,00 mmol kg⁻¹; (●) Ni, 1,00 mmol kg⁻¹; T = 25 °C; CV ≤ 2,20% (n=3)).

Nota-se que à medida que a concentração do KI aumenta, a % E de Cd aumenta também, sendo que numa concentração de KI igual a 7,00 mmol kg⁻¹, a extração de Cd para a amostra de bateria lixiviada com HCl foi igual a (32,5 ± 0,7) % enquanto para lixiviação com H₂SO₄ nesta mesma concentração a extração de Cd foi igual a (12,7 ± 0,3) %. Entretanto, a partir de uma concentração igual a 50,00 mmol kg⁻¹, o comportamento de extração do Cd é muito parecido para as duas metodologias de lixiviação, e, numa concentração igual a 100,0 mmol kg⁻¹ de KI, a extração obtida (99,7

$\pm 1,4$) % é máxima e independente da metodologia de abertura da amostra. Em relação à extração do níquel, em ambos os sistemas, a % E praticamente manteve-se constante, mas observa-se uma extração um pouco maior quando se utilizou a metodologia de lixiviação com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, com extração máxima igual a $(11,1 \pm 0,3)$ % e $(14,6 \pm 0,2)$ % para lixiviação com HCl e $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, respectivamente.

A baixa extração de Ni para a fase rica em polímero nos dois casos deve-se a interação do íon metálico com os ânions sulfato presentes, em pequenas quantidades, na fase rica em copolímero. No caso da utilização de amostra de bateria lixiviada com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, a extração maior deve-se a quantidade adicional de ânions sulfato no sistema. Estes ânions, provenientes da amostra de bateria se distribuem pelas duas fases do sistema, de modo a manter o equilíbrio termodinâmico do SAB, aumentando assim a concentração desta espécie nas duas fases, e conseqüentemente, aumentando o valor de % E para Ni.

3.3. Influência do comprimento da linha de amarração

O aumento o CLA resultará no incremento da diferença, em termos das propriedades termodinâmicas intensivas, existente entre as duas fases. Caso o coeficiente de partição das espécies transferidas varie (aumentando ou diminuindo) com CLA, ocorrerá, conseqüentemente, uma dependência entre a eficiência de extração dos íons e a diferença de composição das fases.

Os resultados obtidos na extração do cádmio e do níquel em função da variação no valor do CLA (Tabela 1) são mostrados na Fig. 4. Na Fig. 4a foi estudada a % E do Cd originado da amostra de bateria e na Fig. 4b o Cd era oriundo da solução padrão de CdCl_2 . É possível perceber que o comportamento de extração do cádmio foi independente da matriz na qual o metal se encontrava. A extração máxima do Cd foi

independente do valor do CLA, alcançando % E média igual a $(98,8 \pm 2,3) \%$ a partir da concentração de iodeto igual a $100,0 \text{ mmol kg}^{-1}$. Estes resultados sugerem que o comportamento de partição dos complexos formados, da FI para a FS, depende muito pouco do CLA. Entretanto, para o menor CLA investigado ($43,77 \%$ (m/m)), $(99,4 \pm 1,9) \%$ de extração do cádmio foi obtida apenas para $[I^-] = 175,0 \text{ mmol kg}^{-1}$.

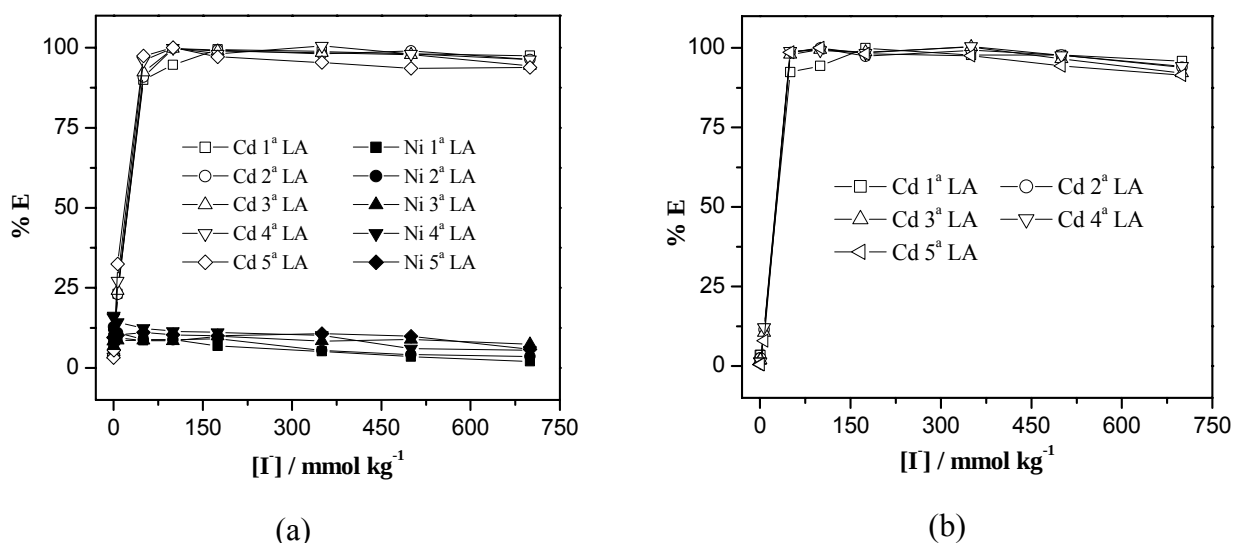


Fig. 4. Efeito do CLA sobre a % E de Cd e Ni. (a) Extração de metal da amostra de bateria lixiviada com HCl. (b) Extração de metal da solução padrão de Cd ($\text{Cd } 2,00 \text{ mmol kg}^{-1}$; $\text{Ni } 2,00 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CV} \leq 3,00\%$ ($n=3$)).

O comportamento da extração do níquel foi pouco afetado pela mudança de CLA, sendo que os menores valores de porcentagem de extração foram obtidos quando o sistema foi preparado no menor CLA. Mas por ser pequena esta diferença, associado ao fato de que em CLA maiores gastaram-se menos iodeto para a máxima extração de Cd, levou-nos à escolha do maior CLA para a realização dos estudos posteriores.

3.4. Influência da diluição da amostra de bateria

A Fig. 5 representa o efeito da diluição da amostra de bateria sobre a extração de Cd e Ni em diferentes concentrações de KI.

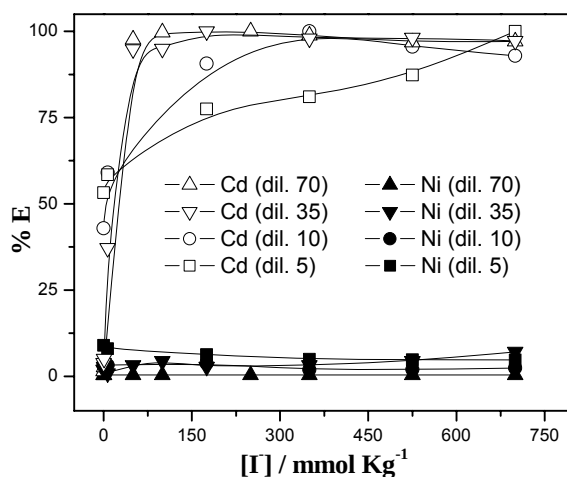


Fig. 5. Efeito da diluição da amostra de bateria sobre a extração de Cd e Ni ((Δ) Cd e ($\blacktriangle$) Ni 1,00 mmol kg⁻¹; (∇) Cd e ($\blacktriangledown$) Ni 2,00 mmol kg⁻¹; ($\circ$) Cd e ($\bullet$) Ni 7,00 mmol kg⁻¹; ($\square$) Cd e ($\blacksquare$) Ni 14,0 mmol kg⁻¹; T = 25,00 °C; CV $\leq$ 3,20% (n=3)).

É possível verificar, observando a Fig. 5, uma grande influência quanto à diluição da amostra sobre a extração de Cd. Nota-se que à medida que se dilui menos a amostra da bateria em solução estoque de FI, a extração de Cd diminui, necessitando de uma maior concentração de KI para se atingir a extração quantitativa. Quando a amostra foi diluída 35 e 70 vezes, o comportamento de extração dos íons Cd e Ni foi independente da diluição da amostra da bateria, sendo que numa concentração do KI igual a 175,0 mmol kg⁻¹ a % E atinge (99,9 $\pm$ 2,3) % para ambos os casos. Para uma diluição de 10 vezes, o máximo de extração só foi atingido numa concentração igual a 350,0 mmol kg⁻¹ e para diluição de 5 vezes, essa concentração foi igual a 700,0 mmol kg⁻¹. Esta diminuição nos valores de % E causada pela menor diluição das amostras da bateria pode ser explicada com base na Eq. (4), pois uma vez aumentada a concentração do íon metálico no

sistema, será necessário uma maior concentração do complexante para a formação efetiva de complexos aniônicos que serão particionados para a fase rica em copolímero. Concomitantemente, ocorre uma reação de óxido-redução entre os íons iodeto e íons Fe(III) presentes na amostra de bateria, conforme Eq. (6).



A oxidação do haleto provoca uma diminuição na quantidade de complexante disponível para complexação de cádmio.

Por outro lado, a extração de Ni sofreu uma influência muito pequena da diluição da amostra de bateria, não sendo então determinante na escolha da melhor condição de trabalho.

Obteve-se um sistema homogêneo quando a amostra de bateria sofreu diluições menores que 2,5 vezes, e isto ocorreu porque o SAB é formado quando são misturadas determinadas quantidade de sal, copolímero e água, em condições termodinâmicas específicas (Fig. 1). A existência das duas fases ocorre devido a um balanço delicado de interações intermoleculares que vão desde interações do tipo íon-íon até interações do tipo dipolo-dipolo. É o balanço entre essas inúmeras interações e as possíveis configurações do sistema que permitem a minimização da energia livre de Gibbs. Entretanto com a adição de concentrações mais altas dos componentes, presentes na bateria, os novos pares potenciais de interação formados modificam a energia livre de Gibbs do sistema tornando-o homogêneo (menor energia livre de Gibbs) [31].

Buscando, então, uma extração quantitativa dos íons Cd, utilizando uma maior quantidade de amostra de bateria, e menor de complexante, a diluição da amostra de bateria em solução estoque de sal escolhida para os demais experimentos foi igual a 35 vezes, que correspondeu a uma concentração de Cd nesta solução estoque igual a 2,00 mmol kg⁻¹.

3.5. Influência do pH

Na Fig. 6 são apresentados os resultados obtidos nos estudos da influência do pH sobre a % E. Os resultados de % E obtidos para os diferentes valores de pH foram comparados aos obtidos utilizando somente água destilada (pH=5,30). O pH do meio foi menor ou igual a 6,00, pois em pHs maiores ocorreu a formação de precipitados a partir da amostra de bateria. Observa-se que o pH não influenciou significativamente a % E dos metais, sendo que para qualquer pH estudado obteve-se uma extração quantitativa de cádmio.

Este comportamento de extração dos íons Cd e Ni mostra que a separação destes metais, utilizando o SAB L35/Li₂SO₄, pode ser realizada preparando-se as soluções estoques de L35 e de Li₂SO₄ em água destilada, eliminando-se a etapa de ajuste de pH, o que significa uma maior praticidade, economia de tempo e de reagentes.

A influência do pH sobre o número de coordenação do complexo cádmio-iodeto, e conseqüentemente sobre a extração do metal, utilizando um SAB formado por polietileno glicol + (NH₄)₂SO₄ + água foi relatada por Bulgariu et al. [27]. De acordo com este estudo, em valores de pH abaixo de 3,10, a espécie formada preferencialmente é o CdI₄²⁻ e a eficiência de extração é maior. A diferença no comportamento de extração dos resultados obtidos neste trabalho e os de Bugariu et al. [27] pode ser atribuída ao efeito hidrofóbico do copolímero e a diferença de efeito “*salting out*” do (NH₄)₂SO₄ e do Li₂SO₄.

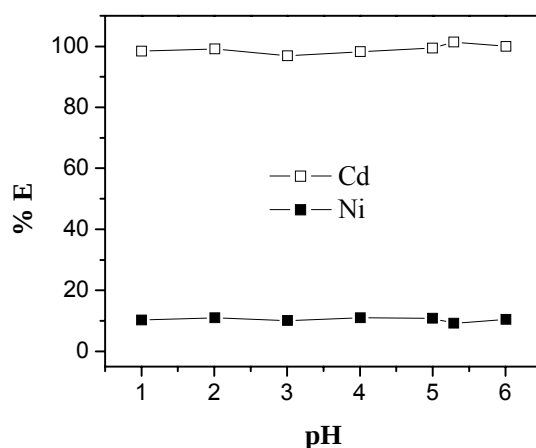


Fig. 6. Efeito do pH do meio sobre a extração de Cd e Ni (Cd 2,00 mmol kg⁻¹; Ni 1,00 mmol kg⁻¹; T = 25,00 °C; CV ≤ 5,53 % (n=3)).

3.6. Razão mássica entre a FS e FI

A Fig. 7 mostra o efeito da razão mássica entre a FS e FI sobre a extração de Cd e Ni. Foram estudadas três composições globais fixadas na maior linha de amarração (LA) do diagrama de fase. Estas composições globais produziam sistemas com diferentes razões mássicas entre a FS e a FI. Os resultados obtidos mostram que a % E de Cd sofreu pouca interferência da mudança de composição global ao longo da mesma LA. Ao contrário disso, a extração de Ni sofreu um efeito considerável com a mudança da razão mássica FS/FI. Quando a massa de FS foi igual ao dobro da massa de FI, a extração de Ni foi maior, chegando a um máximo de $(25,2 \pm 0,4) \%$ quando a concentração total de KI foi igual a 50,00 mmol kg⁻¹. Enquanto isso, as menores extrações foram obtidas quando a massa de FS foi a metade da massa de FI, com um máximo de $(10,6 \pm 0,4) \%$. Este comportamento indica que o coeficiente de distribuição do complexo cádmio-iodeto é alto o suficiente para que mesmo uma menor quantidade de FS superior consegue extrair o metal quantitativamente.

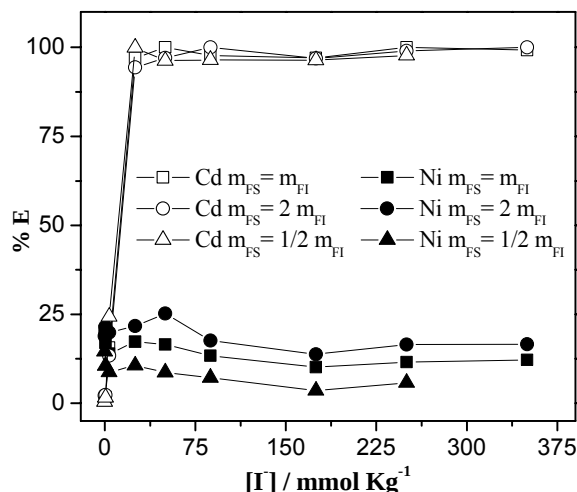


Fig. 7. Efeito razão mássica entre a FS e FI sobre a extração de Cd e Ni (Cd 1,00 mmol kg⁻¹; Ni 0,75 mmol kg⁻¹; T = 25,00 °C; CV ≤ 4.98 % (n=3)).

4. Conclusões

O método proposto, além de eficiente na separação dos metais Ni e Cd, é também um método ambientalmente seguro e adequado aos princípios de Química verde. É um método simples que envolveu a lixiviação com ácido clorídrico concentrado e a separação dos metais utilizando um sistema aquoso bifásico constituído de copolímero L35, Li₂SO₄ e água, utilizando KI como extratante seletivo a Cd. As melhores condições obtidas para a separação foram: CLA igual a 62,53 % (m/m), concentração do extratante adicionada ao SAB igual a 50,00 mmol kg⁻¹, razão mássica entre FS e FI igual a 0,5 e diluição da solução estoque de bateria igual a 35 vezes, tem-se 99,2 % do Cd presente na fase rica em polímero e Ni 90,4 % concentrado na fase rica em sal. A separação de metais utilizando SAB ainda abre perspectivas para a separação de outros metais presentes nestas baterias, uma vez que novos SAB têm sido desenvolvidos e outros extratantes poderão ser utilizados.

Referências

- [1] M.B.J.G. Freitas, T.R. Penha, S. Sirtoli, Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni–Cd batteries, *J. Power Sources* 163 (2007) 1114–1119.
- [2] B. R. Reddy, D. N. Priya, S. V. Rao, P. Radhika, Solvent extraction and separation of Cd, Ni and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni–Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 253–261.
- [3] B. R. Reddy, D. N. Priya, K. H. Park, Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni–Cd batteries using phosphorus based extractants, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 161–166.
- [4] C.A. Nogueira, F. Margarido, Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni–Cd batteries, *Waste Management* 27 (2007) 1570–1579.
- [5] M. Sadegh Safarzadeh, M.S. Bafghi, D. Moradkhani, M. Ojaghi Ilkhchi, A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources, *Miner. Eng.* 20 (2007) 211–220.
- [6] M.P. Waalkes, Cadmium carcinogenesis in review, *J. Inorg. Biochem.* 79 (2000) 241–244.
- [7] E.L.B. Novelli, R.T. Hernandesa, J.L.V.B. Novelli Filho, L.L. Barbosa, Differential/combined effect of water contamination with cadmium and nickel on tissues of rats, *Environ. Pollut.* 103 (1998) 295–300.
- [8] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies, *J. Power Sources* 130 (2004) 291–298.
- [9] C.A. Nogueira, F. Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and

- nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction, *Hydrometallurgy* 52 (1999) 267–287.
- [10] C.A. Nogueira, F. Margarido, Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media, *Hydrometallurgy* 72 (2004) 111–118.
- [11] D. C. R. Espinosa, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenório, An overview on the current processes for the recycling of batteries, *J. Power Sources* 135 (2004) 311–319.
- [12] M.B.J.G. Freitas, S.F. Rosalém, Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni–Cd batteries, *J. Power Sources* 139 (2005) 366–370.
- [13] M. Bartolozzi, G. Braccini, S. Bonvini, P. F. Marconi, Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries, *J. Power Sources* 55 (1995) 247–250.
- [14] Chun-Chen Yang, Recovery of heavy metals from spent Ni–Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique, *J. Power Sources* 115 (2003) 352–359.
- [15] A. Rozário, R.K. Silva e Silva, M.B.J.G. Freitas, Recycling of nickel from NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of spent Ni–Cd batteries, *J. Power Sources* 158 (2006) 754–759.
- [16] E. Rudnik, M. Nikiel, Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 61–71.
- [17] B. R. Reddy, D. N. Priya, Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel–cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272, *J. Power Sources* 161 (2006) 1428–1434.
- [18] D. P. Mantuano, G. Dorella, R. C. A. Elias, M. B. Mansur, Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources* 159 (2006) 1510–1518.

- [19] C. Cerruti, G. Curutchet, E. Donati, Bio-dissolution of spent nickel–cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*, *J. Biotechnol.* 62 (1998) 209–219.
- [20] N. Zhu, L. Zhang, C. Li, C. Cai, Recycling of spent nickel–cadmium batteries based on bioleaching process, *Waste Management* 23 (2003) 703–708.
- [21] Ling Zhao, Dong Yang, Nan-Wen Zhu, Bioleaching of spent Ni–Cd batteries by continuous flow system: Effect of hydraulic retention time and process load, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 648–654.
- [22] Ling Zhao, Nan-Wen Zhu, Xiao-Hui Wang, Comparison of bio-dissolution of spent Ni–Cd batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as substrate, *Chemosphere* 70 (2008) 974–981.
- [23] M. C. H. da Silva, L.H. M. da Silva, F. J. Paggioli, A novel micellar medium using triblock copolymer for cobalt determination, *Anal. Sci.* 21 (2005) 933-937.
- [24] 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, *Quim. Nova* 29 (2006) 1332-1339.
- [25] 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, *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 2260-2264.
- [26] L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, first ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
- [27] L. Bulgariu, D. Bulgariu, I. Sârghie, T. Malutan, Cd(II) Extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases, *Central European Journal of Chemistry* 1 (2007) 291-302.
- [28] 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, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 689–695.

- [29] A. P. M. G. Barandas, I. M. Valverde Junior, J. C. Afonso, J. L. Mantovano, J. W. S. D. Cunha, Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP), Quim. Nova 30 (2007) 712-717.
- [30] L. H. M. da Silva, M. C. H. da Silva, R. A. N. Aquino, K. R. Francisco, M. V. C. Cardoso, L. A. Minim, J. S. R. Coimbra, Nitroprusside-PEO Enthalpic Interaction as a Driving Force for Partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ Anion in Aqueous Two-Phase Systems Formed by Poly(ethylene oxide) and Sulfate Salts, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23540-23546.
- [31] L. H. M. da Silva, M.C.H. da Silva, K. R. Francisco, M. V. C. Cardoso, L. A. Minim, J. S. R. Coimbra, PEO- $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ (M = Fe, Mn or Cr) Interaction as Driving Force in the Partitioning of the Pentacyanonitrosylmetallate Anion in ATPS: The Strong Effect of the Central Atom, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 11669-11678.