

LEANDRO RODRIGUES DE LEMOS

**RECUPERAÇÃO DE METAIS COM ALTO VALOR AGREGADO
UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L557r
2012

Lemos, Leandro Rodrigues de, 1984-

Recuperação de metais com alto valor agregado utilizando
sistemas aquosos bifásicos / Leandro Rodrigues de Lemos.

– Viçosa, MG, 2012.

xx, 114f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Sistemas aquosos bifásicos. 2. Separação (Tecnologia).
3. Prata. 4. Cobre. 5. Hidrometalurgia. 6. Minérios de cobre.
7. Sucata de metais. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22. ed. 543.52

LEANDRO RODRIGUES DE LEMOS

**RECUPERAÇÃO DE METAIS COM ALTO VALOR AGREGADO
UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

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

APROVADA: 05 de julho de 2012.

**Luis Henrique Mendes da Silva
(Coorientador)**

Joaquim de Araújo Nóbrega

Eduardo Antonio Gomes Marques

Luis Antonio Minim

**Maria do Carmo Hespanhol da Silva
(Orientadora)**

*A Deus,
aos meus pais, irmão, Gabriel e à Nayane
Dedico este trabalho.*

*“As tantas rosas que os poderosos matem nunca
conseguirão deter a primavera”*

Ernesto Rafael Guevara de la Serna

AGRADECIMENTOS

À Deus pela fé, força e coragem de seguir sempre em frente.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela possibilidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível de Superior (CAPES) (CAPES-REUNI) pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro.

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

Aos meus queridos pais, Carlinhos e Silvina pela criação, amor, paciência e investimento e por desempenharem com louvor a função de serem pais.

Ao meu irmão Luciano, pelo apoio e conselhos que foram essenciais para esta conquista. A Claudia pela amizade e apoio. Ao Gabriel, mais novo membro da família, por nos trazer alegria e ainda mais motivação para seguir em frente.

A Nayane pelo carinho, amor, paciência e dedicação que foram essenciais nesta vitória. Com ela divido os méritos dessa conquista!

Ao meu vô, vó, tios, e primos e a dona Eni pela grande torcida, apoio e união.

À Carminha pela amizade e confiança. Seu exemplo foi e será fundamental para minha vida profissional e pessoal. Obrigado por tudo!

Ao Luis pela amizade e orientação. Com você aprendi que o mundo só muda se as pessoas mudarem. Por isso é fundamental dar o bom exemplo.

Ao professor Fábio Rodrigo Piovezani Rocha, por aceitar ser meu coorientador.

Aos professores Joaquim, Minim e Eduardo, por aceitarem e participarem desta defesa, dando uma grande contribuição.

Ao amigo e afilhado Guilherme, pela parceria amadora e profissional durante toda graduação e pós-graduação (Você é perito?). O seu apoio e ajuda foram fundamentais para esta conquista.

A Vivianne pela amizade e companheirismo em todas as horas.

Ao amigo Tiago pela grande amizade desenvolvida nestes últimos anos.

À Raquel pela amizade e ajuda nos experimentos.

A dupla sertaneja Paulo (Pauleta) e Jardel (Please Don't go), esse grupo não será o mesmo depois de vocês (Hello, is there anybody in there?).

Aos parceiros e amigos que trabalharam nos projetos que foram desenvolvidos durante o doutorado, dentre eles Guilherme Max, Gabriel Max, Igor, Pamela e Aparecida.

Aos demais colegas do grupo QUIVECOM, pelo convívio, respeito e colaboração.

Ao amigo Helisson pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram, e que por ventura eu tenha esquecido, o meu eterno agradecimento.

BIOGRAFIA

Leandro Rodrigues de Lemos, filho de Carlos Otávio de Lemos e Silvina Rodrigues de Lemos, nasceu em 03 de dezembro de 1984, na cidade de Manhumirim, Minas Gerais.

Em março de 2004 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), diplomando-se com o título de Licenciatura e Bacharelado em julho de 2008.

Em agosto de 2008, iniciou o mestrado em Química Analítica no Programa de Pós-graduação em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, obtendo seu título em fevereiro de 2010.

Em março de 2010 iniciou o doutorado em Química Analítica no Programa de Pós-graduação em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2012.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
INTRODUÇÃO	1
Referências	7
Capítulo 1 - Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts + H ₂ O and PPO + organic salts + H ₂ O aqueous two-phase systems.....	10
1.1 Abstract	11
1.2. Introduction	12
1.3. Experimental	13
1.3.1. Chemicals	13
1.3.2. Preparation of ATPS.....	14
1.3.3. Construction of Phase Diagrams.....	14
1.4. Results and discussion.....	15
1.5. Thermodynamic modeling	28
1.5.1. NRTL (non-random, two-liquid) model and Parameter Estimation	28
1.6. Conclusions	31
1.8. References	32
Capítulo 2 - Green separation of copper and zinc using triblock-copolymer aqueous two-phase systems.....	37
2.1. Abstract	38
2.2. Introduction	39

2.3. Experimental	41
2.3.1. <i>Materials and chemicals</i>	41
2.3.2. <i>Compositions of the aqueous two-phase systems</i>	42
2.3.3. <i>The influence of pH and the quantity of PAN</i>	43
2.3.4. <i>The influence of the ATPS nature and the system composition</i>	43
2.4. Results and Discussion	44
2.4.1. <i>The effect of the pH and PAN quantities on the metal extraction behavior</i> ..	44
2.4.2. <i>The effect of the ATPS/electrolyte combination on the extraction of metal ions</i>	51
2.4.3. <i>Influence of the ATPS composition on the extraction behavior of metal ions</i>	53
2.4.4. <i>Separation of the Cu(II) and Zn(II) in the ATPS</i>	54
2.5. Conclusions	56
2.6. References	56
Capítulo 3 - Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction without the use of organic solvents.....	61
3.1. Abstract	62
3.2. Introduction	63
3.3. Experimental	65
3.3.1. <i>Materials and Chemicals</i>	65
3.3.2. <i>Equipment</i>	65
3.3.3. <i>Aqueous two-phase system composition</i>	66
3.3.4. <i>Influence of the pH</i>	67
3.3.5. <i>Influence of the amount of PAN</i>	67
3.3.6. <i>Influence of the ATPS component nature</i>	68
3.3.7. <i>Copper ore concentrate</i>	68

3.3.8. <i>Copper extraction from the ore leachate</i>	68
3.4. Results and Discussion	69
3.4.1. <i>Influence of the pH on the extraction behavior of metallic ions</i>	69
3.4.2. <i>Influence of the amount of PAN on the extraction behavior of metallic ions</i>	70
3.4.3. <i>Influence of the ATPS component nature on the extraction behavior of metallic ions</i>	72
3.4.4. <i>Influence of others metals on the extraction behavior of copper</i>	73
3.4.5. <i>Copper extraction from the ore leachate</i>	74
3.5. Conclusions	75
3.6. References	76
Capítulo 4 - Comportamento, mecanismo e aplicação da extração dos íons Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} em SAB formados por macromoléculas e eletrólitos.....	81
4.1. Resumo	82
4.2. Introdução.....	83
4.3. Experimental	85
4.3.1. <i>Reagentes</i>	85
4.3.2. <i>Equipamentos</i>	85
4.3.3. <i>Composição dos SAB</i>	86
4.3.4. <i>Estudo de extração dos íons metálicos no SAB</i>	87
4.3.5. <i>Lixiviação da amostra de pilhas botão</i>	88
4.3.6. <i>Influência da diluição do lixiviado sobre o processo de extração</i>	88
4.4. Resultados e discussão	88
4.4.1. <i>Estudo da influência do pH e da natureza do eletrólito formador do SAB sobre o comportamento de extração</i>	89
4.4.2. <i>Estudo da influência da natureza do polímero formador do SAB sobre o comportamento de extração</i>	99

4.4.3. Estudo do comportamento de extração dos concomitantes.....	100
4.4. Recuperação de prata presente em pilha botão	107
4.5. Conclusões.....	109
4.6. Referências	110
Conclusão geral.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por polímero, sal e água.

Figure 1.1. Temperature effect on the phase diagram for the PEO1500 + Sodium Tartrate system. (○), 283.15 K; (●), 313.15 K.

Figure 1.2. Temperature effect on the phase diagram for the PEO1500 + Sodium Succinate system. (○), 298.15 K; (●), 313.15 K.

Figure 1.3. Influence of anion on the phase diagram of the PEO1500 + sodium salt systems at 298.15K. (■), Sodium Tartrate; (●), Sodium Succinate; (Δ), Sodium Citrate.

Figure 1.4. Influence of anion on the phase diagram of the PPO400 + sodium salt systems at 298.15K. (■), Sodium Tartrate; (▼), Sodium Citrate; (Δ), Sodium Acetate; (○), Sodium Succinate.

Fig. 2.1. The effect of pH and [PAN] on the % E of the Cu(II), using L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 40.73 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), pH = 9.00 (▼) and pH = 11.0 (◀).

Fig. 2.2. The effect of pH and [PAN] on the % E of the Cu(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), pH = 9.00 (▼) and pH = 11.0 (◀).

Fig. 2.3. The effect of pH and [PAN] on the % E of the Zn(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), pH = 9.00 (▼) and pH = 11.0 (◀).

Fig. 2.4. The effect of pH and [PAN] in the ATPS on the % E of the Zn(II), using L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 40,73 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), and pH = 11.0 (◀).

Fig. 2.5. The effect of nature electrolyte in the ATPS on the % E of the Cu(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)) (■), or L64 + MgSO₄ + H₂O system (CLA = 40.73 % (m/m)) (●).

Fig. 2.6. The effect of nature electrolyte in the ATPS on the % E of the Zn(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)) (■), or L64 + MgSO₄ + H₂O system (CLA = 40.73 % (m/m)) (●).

Fig. 2.7. The effect of TLL in the ATPS on the % E of the Cu(II), using L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 29.76 % (m/m)) (■), or L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 40.73 % (m/m)) (●).

Fig. 2.8. The effect of [PAN] in the ATPS on the %E of the Cu(II) (■) and Zn(II) (●) at pH = 3.00, using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (CLA = 41.28 % (m/m))

Fig. 3.1. The effect of the pH of the ATPS on the %E of Cu(II) ($\diamond$), Zn(II) ($\bullet$), Co(II) ($\blacksquare$) and Ni(II) ($\blacktriangle$) for the L35 + MgSO₄ + H₂O system with a PAN concentration of 0.285 mmol kg⁻¹.

Fig. 3.2. The effect of the amount of PAN added to the ATPS on the %E of Cu(II) ($\diamond$), Zn(II) ($\bullet$), Co(II) ($\blacksquare$), Ni(II) ($\blacktriangle$) and Fe(III) ($\blacktriangledown$) for the L35 + MgSO₄ + H₂O system at pH = 3.00.

Fig. 3.3. The effect of ATPS-forming electrolytes ((MgSO₄ pH = 3.0 ($\blacksquare$), 7.0 ($\bullet$) or 11.0 ($\blacktriangle$)) or (NH₄)₂SO₄ pH = 3.0 ($\square$), 7.0 ($\circ$) or 11.0 (Δ)) on the %E of Cu(II) for different amounts of PAN.

Figura 4.1. Efeito do pH na extração de prata no sistema L64 + Li₂SO₄ utilizando extratante SCN⁻, em pH 1 ($\blacksquare$), pH 3 ($\bullet$), pH 6 ($\blacktriangle$), pH 9 ($\blacktriangledown$) e pH 12 ($\blacklozenge$).

Figura 4.2. Efeito do pH na extração de prata no sistema L64 + Li₂SO₄ utilizando extratante Ditizona, em pH 1 ($\blacksquare$), pH 3 ($\bullet$), pH 6 ($\blacktriangle$), pH 9 ($\blacktriangledown$) e pH 12 ($\blacklozenge$).

Figura 4.3. Efeito do pH na extração de prata no sistema L64 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O utilizando extratante SCN⁻, em pH 1 ($\blacksquare$), pH 3 ($\bullet$), pH 6 ($\blacktriangle$), e pH 12 ($\blacktriangledown$).

Figura 4.4. Efeito do pH na extração de prata no sistema L64 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O utilizando extratante Dz, em pH 1 ($\blacksquare$), pH 3 ($\bullet$), pH 6 ($\blacktriangle$), e pH 12 ($\blacktriangledown$).

Figura 4.5. Efeito do cátion formador do SAB sobre a porcentagem %E de Ag^+ em pH = 1,0. SAB: L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (■) e L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (□) com diferentes quantidades de (a) SCN^- e (b) Dz.

Figura 4.6. Efeito do polímero na extração de Ag^+ no SAB PEO1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (■) e no SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (□), utilizando extratante SCN^- em pH = 1

Figura 4.7. Efeito do pH no comportamento de extração de íons metálicos no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O em pH = 1,0 (Cu^{2+} (□) e Fe^{3+} (■)), pH = 3,0 (Cu^{2+} (◇) e Fe^{3+} (◆)), pH = 6,0 (Cu^{2+} (△) e Fe^{3+} (▲)) e em pH = 12 (Cu^{2+} (○) e Fe^{3+} (●)), na presença do complexante Dz.

Figura 4.8. Efeito do cátion formador do SAB na extração de Cu(II) e Fe(III) em pH = 1 utilizando Dz. (L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O Cu^{2+} (●) e Fe^{3+} (○)) e (L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O Cu^{2+} (■) e Fe^{3+} (□))

Figura 4.9. Efeito do pH na extração dos íons metálicos no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O utilizando diferentes quantidades SCN^- pH = 1 (%E (Cu(■) e Fe(□)), pH = 3 (%E (Cu(●) e Fe(○)), pH = 6 (%E (Cu(▲) e Fe(△)) e pH = 12 (%E (Cu(◆) e Fe(◇))

Figura 4.10. Efeito do cátion formado do SAB na extração de Cu(II) e Fe(III) no sistema L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O Cu(II) (○), Fe(III) (△)) e L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Cu(II) (●), Fe(III) (▲)) em pH = 1 em diferentes concentrações de SCN^- .

Figura 4.11. Efeito da hidrofobicidade do polímero no comportamento de extração de Cu(II), Fe(III) e Zn(II) no sistema PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O Cu(II) (●), Fe(III) (▲), Zn(II) (▼) ou L64 + Na₃C₆H₅O₇ Cu(II) (○), Fe(III) (Δ) utilizando extratante SCN⁻ em pH = 1.

Figura 4.12. Estudo da variação da diluição do lixiviado no comportamento de extração dos íons Ag(I) e Zn(II) utilizando SAB formado por PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ na presença do extratante SCN⁻ (SCN⁻/Ag(I) = 500 (mol/mol)). (Ag(I)_{FS} (■), Ag(I)_{FI} (□), Zn(II)_{FS} (◆), Zn(II)_{FI} (◇))

LISTA DE TABELAS

Table 1.1. Equilibrium data for PEO1500 (w_{PEO}) + Sodium Tartarate (w_{S}) + water (w_{W}) system from (283.15 to 313.15) K

Table 1.2. Equilibrium data for PPO (w_{PPO}) + Sodium Tartrate (w_{S}) + water (w_{W}) system from (283.15 to 313.15) K

Table 1.3. Equilibrium data for the PEO1500 (w_{PEO}) + Sodium Succinate (w_{S}) + water (w_{W}) System at 298.15 K and 313.15 K

Table 1.4. Equilibrium data for the PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Succinate (w_{S}) + water (w_{W}) System at 298.15 K and 313.15 K

Table 1.5. Equilibrium data for the PEO1500 (w_{PEO}) + sodium Citrate (w_{S}) + water (w_{W}) system from (283.15 to 313.15) K

Table 1.6. Equilibrium data for the PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Citrate (w_{S}) + water (w_{W}) System from (283.15 to 313.15) K

Table 1.7. Equilibrium data for PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Acetate (w_{S}) + water (w_{W}) system at (283.15 and 298.15) K

Table 1.8. STL values for ATPS systems at (283.15, 298.15 and 313.15) K

Table 1.9. Estimated NRTL parameters

Table 1.10. Root mean square deviations in ternary systems

Table 2.1. Instrumental conditions for FAAS measurements

Table 2.2. System composition and tie-line length (TLL) for the ATPS used in this work.

Table 3.1. Instrumental conditions for FAAS measurements

Table 3.2. Separation factors (S) $\times 10^3$ of copper (Cu) and several metallic ions (Metal).

Table 3.3. Concentration of predominant metallic ions in the copper concentrate.

Table 4.1. Condições instrumentais para medidas no EAAC.

Tabela 4.2. Composição das fases superior e inferior dos SAB

Tabela 4.3. Porcentagem de extração de Co, Cd, Ni e Ag no sistema L64 + Li₂SO₄ em diversos valores de pH na ausência de agente extratante.

Tabela 4.4. Fatores de separação entre Ag⁺ e os íons metálicos Cu²⁺, Fe³⁺ e Zn²⁺ nos SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O e L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O

Tabela 4.5. Composição do lixiviado e o teor dos principais metais em uma amostra de pilhas botão

RESUMO

LEMOS, Leandro Rodrigues de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2012. **Recuperação de metais com alto valor agregado utilizando sistemas aquosos bifásicos.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Fábio Rodrigo Piovezani Rocha.

Neste trabalho foram desenvolvidos novos sistemas aquosos bifásicos (SAB), constituídos por polímeros ((poli(óxido de etileno), massa molar 1500 g mol^{-1} e poli(óxido de propileno), massa molar 400 g mol^{-1}) e sais orgânicos (citrato, tartarato, succinato ou acetato) de sódio. Os SAB $\text{L64}+\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{L64}+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados para estudar o comportamento de extração de Cu(II) e Zn(II) . Os efeitos da concentração do complexante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), pH do meio reacional, natureza do eletrólito formador do sistema e comprimento da linha de amarração (CLA) do SAB, sobre a porcentagem de extração (%E) dos íons metálicos foram investigados. Cu(II) apresentou extração satisfatória (%E = $92,5 \pm 1,6$ %) em pH = 3,0, enquanto o melhor pH para extração do Zn(II) (%E = $97,8 \pm 1,4$ %) foi 11. O SAB $\text{L64}+\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$, em pH = 3,0 e proporção PAN/Metal = 3 apresentou a melhor fator de separação ($S_{\text{Cu,Zn}} = 204$) entre os íons estudados. O SAB $\text{L35}+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ foi aplicado para estudar o comportamento de extração de diversos íons metálicos. Em pH = 3,0 e razão PAN/Metal = 3 foram obtido valores de fator de separação entre 10^3 e 10^4 entre o Cu(II) e os concomitantes Al(III) , Fe(III) , Cd(II) , Mn(II) , Ni(II) , Co(II) ou Zn(II) . Este sistema foi aplicado para recuperar cobre de concentrado mineral de cobre, onde o Cu(II) foi extraído para a fase superior (FS) (%E = $90,4 \pm 1,1$ %), enquanto os outros metais concentraram-se na fase inferior. Os SAB $\text{L64}+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{L64}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$, $\text{L64}+(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{PEO1500}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados para estudar o comportamento de extração de Ag e alguns concomitantes (Cu, Fe e Zn) na presença dos agentes extratores difeniltiocarbazona (Dz) ou tiocianato (SCN^-). O Ag(I) e o Cu(II) foram extraídos preferencialmente para a FS na presença de Dz, enquanto que utilizando SCN^- isso ocorre apenas para o Ag(I) . O SAB $\text{PEO1500}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ em pH = 1,0 e razão $\text{SCN}^-/\text{Ag} = 500$ apresentou os melhores resultados para separar Ag(I) (%E = $99,9 \pm 1,1$ %) e os outros íons (Cu(II) (%E = $19,7 \pm 0,8$ %), Fe(III) (%E = $12,7 \pm 0,4$ %) ou Zn(II) (%E = $24,8 \pm 0,9$ %)). Este sistema foi aplicado para recuperar prata presente em pilhas botão, ricas em Ag e Zn, obtendo %E = $99,3 \pm 2,0$ % e %E = $(6,09 \pm 0,89)$ % para prata e zinco, respectivamente.

ABSTRACT

LEMOS, Leandro Rodrigues de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2012. **Recovery of high values metals using aqueous two-phases systems.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Co-advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Fábio Rodrigo Piovezani Rocha.

In this work, new aqueous two-phase systems (ATPS) composed by polymer ((poly(ethylene oxide), molecular weight 1500 g mol^{-1} or poly(propylene oxide), molecular weight 400 g mol^{-1}), salt (sodium citrate, sodium tartrate, sodium succinate or sodium acetate) and water were developed. The ATPS $\text{L64}+\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{L64}+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ were applied to study the extraction behavior of Cu(II) and Zn(II) . The effects of the following parameters on the percentage of extraction (%E) of the metallic ions were evaluated: (i) amount of the extractant 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN); (ii) type of ATPS-forming of electrolyte; (iii) pH; and (iv) tie-line length (TLL). Cu(II) was efficiently extracted at $\text{pH} = 3.00$ ($\%E = (92.5 \pm 1.6) \%$) and the highest value of %E for Zn(II) was observed at $\text{pH} = 11.0$ ($\%E = (97.8 \pm 1.4) \%$). A separation factor (S) between Cu(II) and Zn(II) of 204 were obtained using $\text{L64}+\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$ system, at $\text{pH} = 3.00$ and molar ratio (PAN/metal) = 3. Moreover, the ATPS $\text{L35}+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ was used to investigate the extraction and separation of Cu(II) from several metallic ions. At $\text{pH} = 3.0$ and molar ratio (PAN/metal) = 3, high values of separation factor were obtained (10^3 to 10^4) between Cu(II) and the concomitants Al(III) , Fe(III) , Cd(II) , Mn(II) , Ni(II) , Co(II) or Zn(II) . To evaluate the feasibility of the ATPS for the recovery of copper from real samples, the system was also applied to a leachate of copper concentrate ore and Cu(II) was mostly extracted to top phase (TP) ($\%E = (90.4 \pm 1.1) \%$), while the others metallic concomitants remained in bottom phase (BP). Finally, the ATPS $\text{L64}+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{L64}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$, $\text{L64}+(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{PEO1500}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ were used to perform extraction studies of Ag and several concomitants (Cu, Fe e Zn) in the presence of the extractants diphenylthiocarbazone (Dz) or potassium thiocyanate (KSCN). With the addition of Dz to the system, Ag(I) and Cu(II) were extracted to TP, while in the presence of KSCN, only Ag concentrated preferentially in polymer-enriched phase. An efficient separation among Ag(I) and the others metallic ions were obtained using $\text{PEO1500}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ ATPS, at $\text{pH} = 1.00$ and molar ratio (KSCN/Ag) = 500, conditions in which Ag(I) presented ($\%E = (99.9 \pm 1.1) \%$) and the %E values for Cu(II) , Fe(III) and Zn(II) were ($19.7 \pm 0.8) \%$, ($12.7 \pm 0.4) \%$ and ($24.8 \pm 0.9) \%$, respectively. Moreover, the same system was applied to silver extraction from a leachate of button cells, obtaining $\%E = (99.3 \pm 2.0) \%$ and $\%E = (6.09 \pm 0.89) \%$ for silver and zinc, respectively.

INTRODUÇÃO

Com o grande avanço tecnológico que vem ocorrendo nos últimos anos, aumentou-se a busca por insumos para as indústrias com base tecnológica, como por exemplo, metais de alta pureza. A fonte primária para obtenção de metais são os minerais, porém com a exploração em um ritmo acelerado desse recurso não renovável, devido à sua grande demanda, existe hoje uma baixa carga de mineral com alto teor de metal. Por isso, minerais com baixo teor e fontes secundárias como rejeitos industriais (galvanoplastia, indústria têxtil e etc), rejeitos domésticos (pilhas, baterias de celular e etc) e aparelhos eletrônicos obsoletos (computador, celular, etc) passaram a ter um alto valor econômico e, portanto estão sendo explorados para obtenção de metais estratégicos. Além do valor econômico, como vários metais presentes nestes resíduos são tóxicos, recuperando-os evita-se que estes atinjam o meio ambiente minimizando os impactos ambientais. No caso da União Européia, foram estabelecidas diretrizes que incentivam o tratamento ambientalmente eficiente destes resíduos.

Um dos processos que vem sendo muito utilizado para a obtenção de metais a partir de minerais com alto teor metálico é o processo pirometalúrgico. Porém, na exploração de minerais com baixo teor e de resíduos (pilhas, baterias e sucatas eletrônicas) este processo é economicamente inviável, sendo utilizado o processo hidrometalúrgico. Este processo consiste basicamente em três etapas principais: lixiviação, purificação/pré-concentração e eletrodeposição. Na etapa de lixiviação o metal de interesse é levado da fase sólida para uma fase líquida (solução aquosa). Em seguida ocorre a separação do metal de interesse dos demais concomitantes presentes na matriz através de técnicas de separação, que podem ser precipitação, flotação ou extração por solvente tradicional (EST), sendo esta a etapa mais crítica do processo,

pois necessita-se de uma separação eficiente entre as espécies que exibem comportamento semelhante [1-2]. Após a etapa de separação, o metal de interesse é reextraído para uma solução aquosa que é destinada a etapa de eletrodeposição, onde o metal é depositado na forma sólida no cátodo.

A EST é extensamente aplicada para separação do metal de interesse na hidrometalurgia. Isto ocorre porque a EST permite a utilização de diferentes solventes orgânicos e agentes complexantes, além da possibilidade de mecanização e automação, o que a torna potencialmente eficiente. Apesar dos atrativos, esta técnica não está de acordo com os princípios da Química Verde [3], por empregar solventes que muitas vezes são tóxicos, cancerígenos e/ou inflamáveis. Uma técnica alternativa à EST é o sistema aquoso bifásico (SAB), pois o SAB é formado majoritariamente por água e seus outros constituintes são menos impactantes ao ambiente, pois podem ser reutilizados e alguns são biodegradáveis [4]. O SAB tem sido utilizado na separação [2], pré-concentração [5] e purificação [6] de diversos analitos.

O SAB foi descoberto em 1896 por Beijerinck ao misturar soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel. Em uma dada faixa de temperatura e concentração essas misturas ficavam turvas e, após um tempo em repouso, separavam-se espontaneamente em duas fases líquidas límpidas. Sendo que uma fase ficava rica em gelatina e a outra rica em ágar ou amido solúvel. No entanto, a primeira aplicação do SAB surgiu apenas em 1956 com os trabalhos de Per-Åke Albertsson, que deixou evidente para a comunidade científica a grande potencialidade da aplicação deste sistema para a partição/purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células [7].

O SAB é formado espontaneamente pela mistura de soluções aquosas de: dois polímeros quimicamente diferentes e hidrossolúveis [8], ou um polímero e um eletrólito

[9], ou ainda pela mistura de dois eletrólitos [10]; em condições termodinâmicas críticas específicas [11]. Para uma determinada composição global, geralmente definida em termos de porcentagem massa/massa, % (m/m), o SAB formado por uma solução de polímero e uma solução de eletrólito geralmente apresentará uma das fases rica em polímero e a outra, rica em eletrólito. Em ambas as fases, o componente majoritário é a água [12].

No equilíbrio termodinâmico, a composição química das duas fases é geralmente representada por um diagrama de fases, como na Figura 1, onde na abscissa está representado a concentração de eletrólito e na ordenada a concentração do polímero presente no sistema. Assim, esta representação informa, em quais composições globais o sistema se encontra homogêneo ou heterogêneo, sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal. A posição da linha binodal varia de acordo com o tipo e massa molar do polímero, natureza química do eletrólito, temperatura e pH do meio [13]. Existem diferentes métodos para obter a linha binodal, sendo geralmente utilizados os métodos de titulação turbidimétrica e de análise das composições das fases [12].

Além disso, no diagrama de fases são também representadas as linhas de amarração (ex: linha $C_{FS}C_{FI}$) que, para uma determinada composição global do sistema (ponto C_{PG}), fornece a composição das duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos C_{FS} (fase superior) e C_{FI} (fase inferior) (figura 1). A obtenção das linhas de amarração é de grande importância, pois todas as misturas com composições globais representadas por pontos, presentes em uma mesma linha de amarração, fornecerão fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas (ex: composição) idênticas, porém com propriedades extensivas (ex: volume) diferentes. O mesmo princípio aplica-se às fases inferiores.

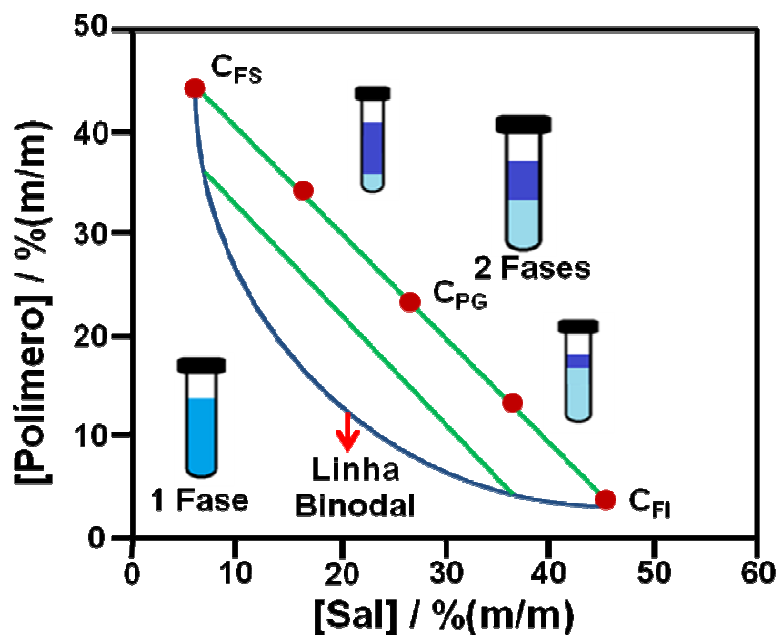


Figura 1. Diagrama de fases expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por polímero, sal e água.

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico, frequentemente utilizado para medir a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases em equilíbrio. Este parâmetro é calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes em cada fase, conforme indicado na equação:

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

em que, C_P^S e C_P^I são as concentrações de polímero (% (m/m)) na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal (% (m/m)) na fase superior e inferior respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases, podendo elevar, consequentemente, a eficiência na extração e/ou partição do analito de interesse.

O SAB apresenta diversas vantagens quando comparado a EST, como um ambiente adequado para preservação da atividade biológica de alguns solutos [14] e baixa tensão interfacial, o que aumenta o processo de difusão através das fases [15]. O SAB é largamente utilizado como uma técnica de separação [16] e muitos trabalhos têm utilizado esse sistema para a aplicação em determinação, pré-concentração e separação de diferentes solutos, como fenóis [5], células orgânicas [17], proteínas [18], membranas [19], DNA [20], anticorpos [21], nanopartículas [22], moléculas de corantes [23], e íons [24].

A extração de íons metálicos foi iniciada apenas em 1984 por Zvarova et al [25], neste trabalho foi investigada a extração destes íons na ausência e presença de extratores solúveis em água. Apesar deste trabalho mostrar a potencialidade do SAB para extração de íons metálicos, os autores não consideraram os parâmetros que influenciam a partição do soluto, tais como: composição do sistema (diferentes valores de CLA), temperatura, hidrofobicidade do polímero e natureza do eletrólito formador do sistema. A partir de então Rogers e colaboradores publicaram diversos trabalhos mostrando a influência destes parâmetros na partição de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos [26-28].

Até 2007 acreditava-se que era possível a utilização apenas de agentes extratores hidrofílicos em SAB, restringindo assim o uso desta técnica. Entretanto, Rodrigues e colaboradores [29] em 2008, mostraram que a utilização de copolímero tribloco na formação do SAB permite o uso de agentes extratores escassamente solúveis em água, aumentando assim a gama de aplicações desta técnica. Essa capacidade está associada com o fato de que certos copolímeros triblocos, em solução aquosa e à temperatura e concentração críticas, se agregam formando micelas, cujo núcleo é predominantemente

hidrofóbico envolto por uma coroa hidrofílica. Esse núcleo é capaz de solubilizar agentes extratores e seus complexos metálicos hidrofóbicos [29].

Para aumentar a gama de aplicação do SAB, é necessário o desenvolvimento de novos SAB constituídos, por exemplo, por sais orgânicos como citrato, tartarato, succinato e acetato, que possam agir como agentes complexantes de íons metálicos. Assim pode-se utilizar certo SAB para manter determinados íons complexados na fase inferior, enquanto separa-se o metal de interesse para a fase superior. Além disso, a utilização de polímeros com massa molar e hidrofobicidade diferentes é interessante, pois pode-se modular mais finamente a extração de determinados analitos baseados no aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases. Polímeros com menor massa molar geralmente formam sistemas, cuja separação de fases é mais rápida, sendo estratégicos para aplicação em larga escala. O desenvolvimento destes novos SAB são essenciais para a aplicação na separação/purificação de metais com alto valor agregado, como prata e cobre, presentes em diversas matrizes, bem como na obtenção de mais informações a respeito da formação desses sistemas, buscando entender porque eles se formam e porque os solutos particionam de maneiras distintas.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de diagramas de fases de novos SAB formados por polímero (polióxido de etileno MM = 1500 (PEO1500) ou polióxido de propileno MM = 400 (PPO400) e eletrólito (Tartarato de Sódio, Succinato de Sódio, Acetato de Sódio e Citrato de Sódio) em diferentes temperaturas (283.15, 298.15 e 313.15 K). Os dados experimentais serão correlacionados com modelo NRTL. Estes sistemas poderão apresentar propriedades interessantes na extração/purificação de metais, pois os sais orgânicos utilizados tem a propriedade de complexar diversos íons metálicos. Além disso os SAB serão aplicados a separação/extração de metais com alto

valor agregado (como Cu(II) e Ag(I)). Será avaliado diversos fatores que influenciam no processo de separação dessas espécies de diversos íons metálicos. Os SAB que apresentarem os melhores resultados serão aplicados para a separação/extração de Cu(II) presentes em minério e de Ag(I) em pilhas botão do tipo Ag-Zn. Os resultados obtidos serão discutidos procurando evidenciar os complexos processos que regem o comportamento de extração de metais em SAB variando diversos parâmetros.

Referências

- [1] Lacerda, V. G. A.; Mageste, A. B.; Santos, I. J. B.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. *J. Power Sources* **2009** 193 908
- [2] Patrício, P.R.; Mesquita, M.C.; Silva, L.H.M.; Silva, M.C.H. *J. Hazard. Mater.* **2011** 193 311
- [3] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quím. Nova* **2003** 26 123
- [4] da Silva, M. C. H.; da Silva L. H. M.; Paggioli, F. J. *Anal. Sci.* **2005** 21 933
- [5] Rodrigues, G.D.; de Lemos, L.R.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H.; Minim, L.A.; Coimbra, J.S.R. *Talanta* **2010** 80 1139
- [6] Asenjo, J.A.; Andrews, B.A. *J. Chromatogr. A*, **2012** 1238 1
- [7] Tiselius, A.; Porath, J.; Albertsson, P.A.; *Science* **1963** 141 13.
- [8] Madeira, P.P.; Teixeira, J.A.; Macedo, E.A.; Mikheeva, L.M.; Zaslavsky, B.Y. *Fluid Phase Equilib.* **2008** 267 150

- [9] Martins, J.P.; de Oliveira, F.C.; Coimbra, J.S.R.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.D.H.; Nascimento, I.S.B. *J. Chem. Eng. Data* **2008** 53 2441
- [10] Bridges, N.J.; Gutowski, K.E.; Rogers, R.D. *Green Chem.* **2007** 9 177
- [11] da Silva, L.H.M.; Loh, W. *Quím. Nova* **2006** 29 1345
- [12] da Silva, M.C.H.; da Silva, L.H.M.; Paggioli, F.J.; Coimbra, J.S.R.; Minin, L.A. *Quím. Nova* **2006** 29 1332
- [13] da Silva, L.H.M.; da Silva, M.D.H.; Mesquita, A.F.; do Nascimento, K.S.; Coimbra, J.S.R.; Minin, L.A. *J. Chem. Eng. Data* **2005** 50 1457.
- [14] Tubio, G.; Nerli, B.B.; Picó, G.A.; Venâncio, A.; Teixeira, J. *Sep. Purif. Technol.* **2009** 65 3
- [15] da Silva, L.H.M.; da Silva, M.D.H.; de Sousa, R.C.S.; Martins, J.P.; Rodrigues, G.D.; Coimbra, J.S.R.; Minin, L.A. *J. Chem. Eng. Data* **2009** 54 531
- [16] Albertsson, P.A. *Nature* **1956** 177 771
- [17] Santesoon, S.; Ramirez, I.B.R.; Viberg, P.; Jergil B.; Nilsson, S. *Anal. Chem.* **2004** 76 303
- [18] Shahriari, S.; Taghikhani, V.; Vossoughi, M.; Kordi, A.A.S.; Alemzadeh, I.; Pazuki, G.R.; *Fluid Phase Equilib.* **2010** 292 80
- [19] Everberg, H.; Clough, J.; Henderson, P.; Jergil, B.; Tjerneld, F.; Ramirez, I.B.R. *J. Chromatogr. A* **2006** 1118 244
- [20] Frerix, A.; Schonewald, M.; Geilenkirchen, P.; Muller, M.; Kula, M.R.; Hubbuch, J. *Langmuir* **2006** 22 4282

- [21] Azevedo, A.M.; Gomes, A.G.; Rosa, P.A.J.; Ferreira, I.F.; Pisco, A.M.M.O.; Aires–Barros, M.R. *Sep. Purif. Technol.* **2009** 65 14
- [22] Alejandro, N.; Ling, T.C.; Lyddiatt, A. *J. Chromatogr. B* **2007** 854 13
- [23] Mageste, A.B.; de Lemos, L.R.; Ferreira, G.M.D.; da Silva, M.D.H.; da Silva, L.H.M.; Bonomo, R.C.F.; Minim, L.A. *J. Chromatogr. A*, **2009** 1216 7623
- [24] Lacerda, V.G.; Mageste, A.B.; Santos, I.J.B.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.D.H. *J. Power Sources* **2009** 193 908
- [25] Zvarova, T.I.; Shkinev, V.M.; Vorobeva, G.A.; Spivakov, B.Y.; Zolotov, Y.A. *Mikrochim. Acta* **1984** 3 449
- [26] Rogers, R.D.; Bond, A.H.; Bauer, C.B. *Separ. Sci. Technol.* **1993** 28 1091
- [27] Rogers, R.D.; Zhang, D. *J. Chromatogr. B* **1996** 680 231
- [28] Rogers, R.D., Griffin, S.T. *J. Chromatogr. B* **1998** 711 227
- [29] Rodrigues, G.D.; da Silva, M.D.H.; da Silva, L.H.M.; Paggiolli, F.J.; Minim, L.A.; Coimbra, J.S.R. *Sep. Purif. Technol.* **2008** 62 687

**Capítulo 1 - Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts
+ H₂O and PPO + organic salts + H₂O aqueous two-phase systems**

1.1 Abstract

The phase diagrams of PEO1500 + sodium tartrate + water, PPO400 + sodium tartrate + water, PEO1500 + sodium succinate + water, PPO400 + sodium succinate + water, PEO1500 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium citrate + water and PPO400 + sodium acetate + water aqueous two-phase systems were determined at (283.15, 298.15, and 313.15) K. Both equilibrium phases composition were analyzed by conductimetry and refractive index. In this paper, the influences of polymer hydrophobicity, salt nature and temperature on the phase diagram were analyzed. The phase separation processes was endothermic and the hydrophobic increase make easier the phase splitting, while the electrolyte capacity to induce phase separation follow the order: citrate > tartrate > succinate. The consistency of the tie-line data was ascertained by applying the Othmer-Tobias correlation. The experimental data were correlated with the NRTL model for the activity coefficient, with estimation of new interaction energy parameters. The results, analyzed in terms of root mean square deviations between experimental and calculated compositions, were considered satisfactory.

Keywords: Aqueous two-phase systems; Poly(ethylene oxide); Poly(propylene oxide); NRTL model;

1.2. Introduction

The spontaneous phase separation caused by the mixture of aqueous solutions of different polymers generating aqueous two-phase systems (ATPS) was observed for the first time in 1896 by the microbiologist Beijerinck [1]. However, only in the decade of 1950, Albertsson [2] described ATPS with depth and investigated their properties. The ATPS consist of water as the major component of both phases. To complete the mixture, other components should be added, namely: polymer A + polymer B (polymers with different chemical structures) [3-5], polymer or copolymer + salt [6-10], surfactant + polyelectrolyte [11], or salt A + salt B [12]. The mixture used in this work is formed by polymer + salt + water. In general, the top phase is rich in polymer and the bottom phase is enriched with salt [13]. ATPS are formed under specific thermodynamic conditions [14], and phase separation depends, among other factors, on temperature and system composition.

ATPS are widely used as a separation technique [15] and several works have developed these systems for application in determination, pre-concentration, purification, and separation of different solutes, such as phenol [16], cell organelles [17,18], proteins [19], membranes [20], DNA [21], antibodies [22], nanoparticles [23], dye molecules [24], and ions [25-28] because these systems present several advantages compared to conventional liquid biphasic systems, such as (i) a suitable environment for the preservation of biological activity of some solutes [29,30]; (ii) low interfacial tensions, which enhance the diffusion process through the interface [31]; (iii) the possibility of linear scale-up [32] and (iv) high recovery of the materials [33]. It is recognized that, for the design of a separation process, understanding of general factors determining partition of solutes and development and testing of both thermodynamic

and mass transfer models of ATPS are necessary to obtain reliable liquid-liquid equilibrium data. In addition, thermodynamic properties of ATPS and solute partitioning behavior are very dependent on the electrolyte nature, which stimuli research on the field of new electrolyte capable to induce ATPS formation.

In this work, the authors report on the determination of experimental liquid-liquid equilibrium data for ATPS containing PEO1500 + sodium tartrate + water, PPO400 + sodium tartrate + water, PEO1500 + sodium succinate + water, PPO400 + sodium succinate + water, PEO1500 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium acetate + water, at 283.15, 298.15 and 313.15 K. The experimental data were correlated with the NRTL model [34] for the activity coefficient, with estimation of new interaction parameters. Also, the influences of polymer hydrophobicity, salt nature and temperature on the phase behavior of the described systems are examined and discussed.

1.3. Experimental

1.3.1. Chemicals

The chemicals poly(ethylene oxide) molar mass 1500 g mol⁻¹ (PEO1500), poly(propylene oxide) molar mass 400 g mol⁻¹ (PPO400), sodium tartrate (C₄H₄Na₂O₆·2H₂O), sodium succinate (C₄H₄Na₂O₆·6 H₂O), sodium citrate (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O) and sodium acetate (Na₂C₂H₃O₂·3H₂O) were obtained from Sigma Chemical Co. and used without further purification. All the other reagents were of analytical grade with a minimum purity of 99 %. Milli-QII water (Millipore, USA) was used to prepare all aqueous solutions.

1.3.2. Preparation of ATPS

The chemicals (polymer, salt and water) were weighed on an analytical balance (Shimadzu, AG 220 with an uncertainty of ± 0.0001 g). After adding the appropriate amount of each component, the mixture was stirred until the system became turbid, at which point it was allowed to settle for (24 to 72) h at the operation temperature of (283.15, 298.15 and 313.15) K in a temperature controlled bath (Microquimica, MQBTC 99-20, with an uncertainty of ± 0.1 K). The equilibrium state was characterized by the absence of turbidity in both top and bottom phases. Aliquots of the top and bottom phases were collected with a syringe for analysis.

1.3.3. Construction of Phase Diagrams

For each aqueous two-phase system in equilibrium, aliquots of the upper and lower phases were collected to determine the salt and polymer concentrations. The samples were properly diluted before analysis. The salt concentration was determined by conductimetry (Schott CG853, Germany) in the mass percentage range of $(1.00 \times 10^{-3}$ to $2.50 \times 10^{-2})$ %. The salt solutions showed the same conductivity in water or diluted polymer solution. The polymer concentration was determined by measuring the total refractive index of the solutions in an Analytic Jena AG Abbe refractometer (model 09-2001, Germany) at 289.15 K [14], and then subtracting the refractive index of the salt solution. To do this, standard curves were constructed for the aqueous solutions of polymer and salt. The validity of refractive index additivity was also confirmed. The uncertainty of the salt and polymer mass fraction were ± 0.0001 and ± 0.0002 , respectively. The water content was determined by the mass difference of each component ($w_{\text{H}_2\text{O}} = w_{\text{total}} - w_{\text{salt}} - w_{\text{polymer}}$). All analytical measurements were performed in triplicate.

1.4. Results and discussion

One of the means of obtaining information related to the decrease in Gibbs free energy on a given system associated with phase changes is the construction of phase diagrams. Among all information that the diagram can provide, the position of the binodal curve is pointed out, indicating in which composition the system is homogeneous or heterogeneous, together with the composition of the two phases in equilibrium through the tie-lines.

In view of this, the experimental liquid-liquid equilibrium data obtained for PEO1500 + sodium tartrate + water, PPO400 + sodium tartrate + water, PEO1500 + sodium succinate + water, PPO400 + sodium succinate + water, PEO1500 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium acetate + water were prepared at (283.15, 298.15 and 313.15) K are shown in Tables 1.1 through 1.7, expressed as a function of mass fractions.

These results show the required concentrations of each component that causes the formation of the aqueous two-phase systems and the phase composition in each thermodynamic condition of equilibrium. The biphasic formation occurs by a segregation process between macromolecule and salts ions, resulting in a salt enriching on the bottom phase and a polymer concentration on the top phase. This segregation process results from the more favorable interactions occurring between similar components (salt-salt and polymer-polymer) than between polymer-salt.

Table 1.1. Equilibrium data for PEO1500 (w_{PEO}) + Sodium Tartarate (w_{S}) + water (w_{W}) system from (283.15 to 313.15) K

TL	overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PEO}	100 w_{S}	100 w_{W}	100 w_{PEO}	100 w_{S}	100 w_{W}	100 w_{PEO}	100 w_{S}	100 w_{W}	
T = 283.15 K										
1	20.07	11.96	67.97	31.29	4.80	63.91	2.89	21.46	75.65	32.93
2	21.09	12.17	66.74	33.53	4.36	62.11	1.78	24.03	74.19	37.35
3	22.24	12.64	65.13	35.37	3.87	60.75	1.16	25.03	73.81	40.23
4	23.89	13.16	62.95	38.70	3.12	58.18	0.86	28.43	70.71	45.53
5	25.89	13.76	60.35	42.48	2.82	54.69	0.55	29.22	70.23	49.55
T = 298.15 K										
1	18.32	11.40	70.28	28.62	6.60	64.78	2.73	19.09	78.18	28.73
2	21.30	11.46	67.24	32.65	5.51	61.84	1.54	21.43	77.03	34.94
3	22.86	11.95	65.19	37.65	4.30	58.05	0.90	24.10	75.00	41.74
4	24.58	13.63	61.79	42.92	3.38	53.70	0.85	27.20	71.95	48.34
5	25.50	14.10	60.40	44.25	3.15	52.59	0.71	28.15	71.13	50.21
T = 313.15 K										
1	19.32	14.31	66.37	31.80	6.19	62.01	1.73	24.61	73.66	35.27
2	21.14	14.79	64.07	37.32	5.15	57.53	0.89	27.04	72.07	42.49
3	23.10	15.45	61.45	40.93	4.40	54.67	0.44	29.34	70.22	47.55
4	24.70	15.98	59.31	44.94	3.94	51.12	0.26	31.18	68.56	52.34
5	25.88	16.66	57.46	46.86	3.43	49.71	0.06	33.05	66.89	55.38

Table 1.2. Equilibrium data for PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Tartrate (w_S) + water (w_W) system from (283.15 to 313.15) K

TL	overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	
T = 283.15 K										
1	34.65	7.78	57.57	52.20	1.12	46.68	0.55	20.94	78.51	55.32
2	38.16	8.25	53.59	56.24	0.82	42.94	2.08	22.59	75.33	58.36
3	41.86	8.78	49.36	61.96	0.36	37.69	1.97	24.46	73.57	64.65
4	45.70	9.26	45.04	67.95	0.24	31.81	1.56	25.44	73.00	71.02
5	49.25	9.75	41.00	75.57	0.17	24.26	1.39	27.59	71.02	79.08
T = 298.15 K										
1	27.22	6.74	66.04	59.52	0.54	39.94	8.73	9.69	81.57	51.61
2	30.90	7.25	61.84	62.08	0.38	37.54	5.72	12.02	82.26	57.55
3	34.82	7.74	57.44	64.64	0.25	35.10	2.39	14.91	82.70	63.96
4	38.31	8.26	53.43	68.97	0.13	30.90	1.48	16.86	81.66	69.54
5	42.01	8.81	49.19	72.13	0.05	27.82	0.01	20.29	79.70	74.91
T = 313.15 K										
1	30.93	7.29	61.78	77.97	0.04	21.99	3.25	11.99	84.76	75.67
2	34.74	7.78	57.48	80.05	0.03	19.92	2.96	13.23	83.81	78.21
3	38.03	8.2	53.77	79.07	0.03	20.90	2.27	14.51	83.22	78.15
4	41.95	8.75	49.30	82.45	0.02	17.53	1.03	17.46	81.51	83.27
5	45.55	9.26	45.19	83.54	0.02	16.44	1.19	20.35	78.46	84.82

Table 1.3. Equilibrium data for the PEO1500 (w_{PEO}) + Sodium Succinate (w_S) + water(w_W) System at 298.15 K and 313.15 K

TL	overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PEO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PEO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PEO}	100 w_S	100 w_w	
T = 298.15 K										
1	23.18	12.90	63.92	33.74	8.79	57.46	3.70	20.84	75.45	32.37
2	24.25	13.34	62.41	36.99	8.22	54.79	3.60	21.29	75.11	35.86
3	24.70	13.41	61.89	38.16	7.91	53.93	3.44	21.61	74.94	37.32
4	25.31	13.81	60.88	40.53	7.28	52.18	2.06	23.64	74.31	41.80
T = 313.15 K										
1	21.54	12.37	66.08	40.99	7.89	51.13	7.35	15.53	77.12	34.49
2	22.91	12.62	64.47	44.07	7.53	48.40	6.32	16.76	76.92	38.86
3	25.07	13.01	61.92	47.88	6.88	45.24	5.10	18.49	76.42	44.33
4	26.94	13.28	59.78	54.38	5.95	39.67	4.59	19.31	76.10	51.55

Table 1.4. Equilibrium data for the PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Succinate (w_S) + water(w_W) System at 298.15 K and 313.15 K

TL	overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	
T = 298.15 K										
1	53.75	1.66	44.59	60.98	0.39	38.63	15.83	5.16	79.01	45.40
2	58.34	1.81	39.85	72.41	0.20	27.39	10.55	7.50	81.95	62.29
3	62.18	1.96	35.86	75.93	0.11	23.96	7.34	9.67	82.99	69.25
4	66.21	2.11	31.68	78.34	0.08	21.58	4.61	12.58	82.81	74.78
5	66.48	2.25	31.27	79.31	0.07	20.62	3.69	13.44	82.87	76.79
T = 313.15 K										
1	49.54	1.50	48.96	78.09	0.06	21.85	11.16	3.57	85.27	67.02
2	53.73	1.66	44.61	80.11	0.06	19.83	9.14	4.68	86.18	71.12
3	58.29	1.82	39.89	81.03	0.05	18.92	7.05	6.13	86.82	74.23
4	66.05	2.11	31.84	84.64	0.04	15.32	3.16	10.39	86.45	82.14

Table 1.5. Equilibrium data for the PEO1500 (w_{PEO}) + sodium Citrate (w_S) + water(w_W) system from (283.15 to 313.15) K

TL	Overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PEO}	100 w_s	100 w_w	100 w_{PEO}	100 w_s	100 w_w	100 w_{PEO}	100 w_s	100 w_w	
T = 283.15 K										
1	14.66	12.16	73.18	25.17	6.94	67.88	3.10	16.98	79.92	28.04
2	17.40	12.65	69.96	32.31	4.51	63.18	1.13	22.77	76.11	37.90
3	19.87	13.63	66.51	37.06	3.37	59.57	0.31	26.27	73.42	44.51
4	22.61	14.75	62.63	42.24	2.30	55.45	0.10	30.74	69.16	51.67
5	24.42	15.60	59.97	45.63	1.89	52.47	0.05	31.65	68.30	55.78
T = 298.15 K										
1	14.63	12.17	73.20	25.17	6.35	68.48	1.84	18.78	79.37	28.04
2	17.49	12.71	69.80	32.31	4.39	63.30	0.46	22.29	77.25	37.90
3	19.90	13.66	66.44	37.06	3.02	59.92	0.18	24.88	74.94	44.51
4	21.68	14.16	64.16	42.24	2.13	55.63	0.01	28.28	71.71	51.67
5	24.30	15.65	60.05	45.63	1.70	52.67	0.01	30.29	69.70	55.78
T = 313.15 K										
1	14.66	12.16	73.17	30.62	4.94	64.43	0.82	18.91	80.27	32.91
2	17.49	12.72	69.80	36.35	3.54	60.12	0.35	21.47	78.18	40.21
3	19.92	13.65	66.43	41.26	2.56	56.18	0.04	24.05	75.91	46.49
4	22.57	14.76	62.67	45.87	1.97	52.15	0.01	28.10	71.89	52.79
5	24.43	15.60	59.97	48.99	1.51	49.50	0.01	30.56	69.43	56.95

Table 1.6. Equilibrium data for the PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Citrate (w_{S}) + water (w_{W})

System from (283.15 to 313.15) K

TL	Overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PPO}	100 w_{S}	100 w_{W}	100 w_{PPO}	100 w_{S}	100 w_{W}	100 w_{PPO}	100 w_{S}	100 w_{W}	
T = 283.15 K										
1	29.23	8.58	62.19	50.06	1.15	48.80	4.20	18.99	76.80	49.20
2	31.76	8.85	59.39	55.02	0.73	44.25	3.88	20.25	75.87	54.74
3	34.82	9.46	55.72	59.34	0.44	40.22	3.87	21.02	75.11	59.17
4	37.13	9.89	52.98	63.85	0.20	35.95	3.51	21.52	74.97	63.99
5	39.45	10.22	50.33	65.24	0.09	34.67	3.40	24.36	72.24	66.43
T = 298.15 K										
1	30.19	6.82	62.99	58.87	0.56	40.57	6.60	12.52	80.88	53.62
2	34.05	7.31	58.64	63.98	0.30	35.71	3.97	15.14	80.89	61.81
3	37.93	7.84	54.22	66.92	0.20	32.88	1.22	18.75	80.03	68.27
4	41.74	8.34	49.92	72.03	0.11	27.87	1.28	19.93	78.79	73.47
5	45.61	8.82	45.57	74.09	0.05	25.86	1.35	22.25	76.41	76.06
T = 313.15 K										
1	29.54	8.50	61.96	76.81	0.05	23.15	2.77	13.62	83.61	75.27
2	32.14	8.99	58.87	77.31	0.05	22.65	1.89	14.87	83.24	76.87
3	34.75	9.49	55.75	82.84	0.05	17.12	1.76	15.89	82.34	82.61
4	37.93	9.99	52.08	80.61	0.05	19.35	1.24	18.18	80.57	81.41
5	39.96	10.49	49.55	83.55	0.05	16.41	1.03	19.87	79.11	84.87

Table 1.7. Equilibrium data for PPO400 (w_{PPO}) + Sodium Acetate (w_S) + water (w_W) system at (283.15 and 298.15) K

TL	overall			top phase			bottom phase			TLL
	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PPO}	100 w_S	100 w_w	
T = 283.15 K										
1	28.43	8.32	63.25	70.59	0.46	28.96	11.71	11.39	76.90	59.88
2	31.70	8.82	59.48	70.79	0.47	28.74	9.57	13.45	76.99	62.58
3	34.95	9.32	55.73	81.08	0.46	18.46	9.74	14.04	76.22	72.62
4	38.16	9.80	52.04	82.35	0.48	17.17	6.49	16.30	77.21	77.49
T = 298.15 K										
1	28.33	8.32	63.36	83.18	0.16	16.66	5.18	11.91	82.91	78.88
2	31.55	8.79	59.65	83.81	0.18	16.01	3.73	13.35	82.91	81.15
3	34.88	9.30	55.82	84.01	0.20	15.79	3.31	13.84	82.85	81.84
4	38.09	9.78	52.13	85.22	0.22	14.56	1.49	16.78	81.73	85.35
5	41.21	10.35	48.44	86.12	0.22	13.65	0.81	18.94	80.25	87.34

In general, this decreasing in free energy for ATPS formation is associated with an increase in the system entropy during the phase splitting process [35]. The increase in the global composition cause a decrease in the water concentration in the both ATPS phases, except to the more hydrophobic ATPS formed by PPO in which the water composition remain almost constant. With these results, the tie-lines were drawn and their lengths were assessed for four or five global composition depending on the phase behavior of each ATPS.

The tie-line length (TLL) is an important thermodynamic parameter that at constant pressure and temperature, expresses the difference in intensive thermodynamic functions between the top and the bottom phases [35]. Usually, the TLL is used as a variable that affects the partition process of the solute in ATPS, and is expressed as the difference between the polymer and salt concentrations present in the phases, as shown by Equation 1.1.

$$TLL = \left[(C_p^T - C_p^B)^2 + (C_s^T - C_s^B)^2 \right]^{1/2} \quad (1.1)$$

where C_p^T and C_p^B are the polymer concentrations in the top and bottom phases, respectively, while C_s^T and C_s^B are those of the salt. The tie-lines were obtained by linear regression of the corresponding sets of overall bottom-phase and top-phase concentrations. Through the TLL value it is possible to observe that due the phenomenon of segregation between macromolecules and electrolytes when the global composition increases the TLL value increase.

The experimental data also show that all salts used in this work are capable of forming two phases. The effect of temperature on phase separation was evaluated and is shown in Figure 1.1 and 1.2, showing phase diagrams plotted at two temperatures for the PEO1500 + sodium tartrate + water and PEO1500 + sodium succinate + water ATPS. Similar figures were obtained for the others ATPS. For most systems, it can be concluded that the extent of the binodal curve does not increase much with increasing temperature, except for the systems PEO1500 + sodium citrate + water and PPO400+ sodium tartrate + water, which do not show any effect of temperature on phase separation. The insignificant effect of temperature on the equilibrium phase composition should be attributed to a small change on the system enthalpy during the phase separation process, which corroborate with the point of view that the ATPS formation is entropic driven.

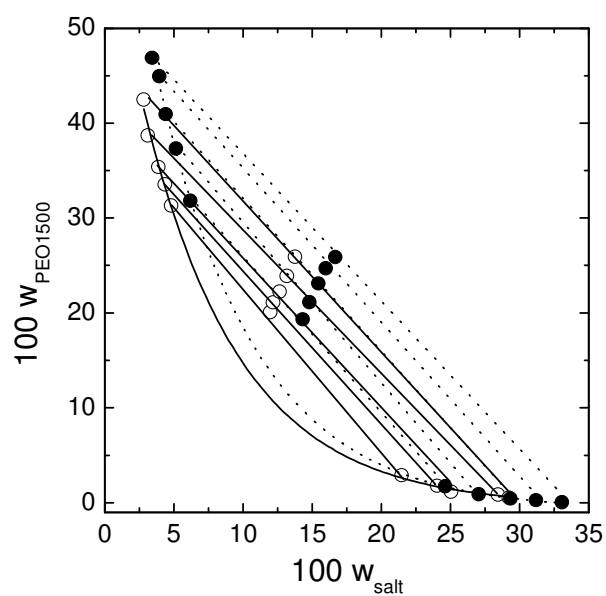


Figure 1.1. Temperature effect on the phase diagram for the PEO1500 + Sodium Tartrate system. ($\circ$), 283.15 K; ($\bullet$), 313.15 K.

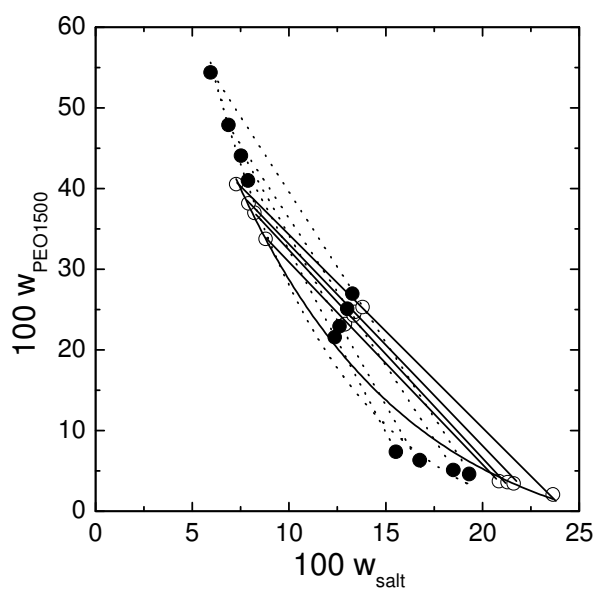


Figure 1.2. Temperature effect on the phase diagram for the PEO1500 + Sodium Succinate system. ($\circ$), 298.15 K; ($\bullet$), 313.15 K.

The temperature effect on the phase equilibrium compositions can be analyzed through the slopes of the tie-line (STL) values that are reported in Table 1.8. STL can be calculated with Equation 1.2 [36]:

$$STL = \frac{C_P^T - C_P^B}{C_S^T - C_S^B} \quad (1.2)$$

where C_P^T and C_P^B are the polymer concentrations in the top and bottom phases, respectively, while C_S^T and C_S^B are those of the salt.

The data in Table 1.8 also demonstrate that, under constant temperature, the STL is, in average, constant for all tie-lines. However, by analyzing the temperature effect, it can be observed that the values of STL are altered, typically increasing in absolute value as temperature increases, with the exception of PEO1500 + sodium tartrate + water and PEO1500 + sodium citrate + water. For these systems, the STL sequentially increase at (283.15, 313.15 and 298.15) K and (313.15, 298.15 and 283.15) K, respectively (Table 8). An increase in temperature promotes the spontaneous transfer of water molecules from the top phase to the bottom phase. In this case, the top phase becomes more concentrated in polymer, while the concentration of salt in the bottom phases decrease.

The TLL is also, in average, significantly affected by temperature in a same system. For PEO1500 + sodium tartrate + water, PPO400 + sodium tartrate + water and PPO400 + sodium citrate + water systems, the temperature effect is insignificant between 283.15 K and 298.15 K, but at 313.15 K there is a significant difference among the systems (Table 1.8). The system PEO1500 + sodium succinate + water was studied only at (298.15 and 313.15) K, also observing an insignificant temperature effect.

Table 1.8. STL values for ATPS systems at (283.15, 298.15 and 313.15) K

Tie-line	PEO1500 + Sodium tartarate + Water T/K			PPO400 + Sodium tartrate + Water T/K		
	283.15	298.15	313.15	283.15	298.15	313.15
1	-1.71	-2.07	-1.63	-2.60	-5.50	-6.27
2	-1.61	-1.96	-1.66	-2.49	-4.82	-5.84
3	-1.62	-1.85	-1.62	-2.50	-4.25	-5.29
4	-1.50	-1.76	-1.64	-2.65	-4.04	-4.67
5	-1.59	-1.74	-1.58	-2.70	-3.57	-4.05
Tie-line	PEO1500 + Sodium citrate + Water T/K			PPO400 + Sodium citrate + Water T/K		
	283.15	298.15	313.15	283.15	298.15	313.15
1	-2.19	-1.88	-2.13	-2.56	-4.38	-5.47
2	-1.70	-1.78	-2.00	-2.61	-4.04	-5.09
3	-1.60	-1.69	-1.91	-2.69	-3.53	-5.11
4	-1.47	-1.61	-1.75	-2.83	-3.56	-5.37
5	-1.53	-1.60	-1.68	-2.55	-3.28	-4.16
Tie-line	PEO1500 + Sodium succinate + Water T/K		PPO400 + Sodium succinate + Water T/K		PPO400 + Sodium acetate + Water T/K	
	298.15	313.15	298.15	313.15	283.15	298.15
1	-2.49	-4.39	-9.74	-19.06	-5.38	-6.65
2	-2.56	-4.09	-8.46	-15.28	-4.71	-6.08
3	-2.54	-3.69	-7.16	-12.10	-5.25	-5.84
4	-2.35	-3.73	-5.89	-7.79	-4.79	-5.04
5	-	-	-5.64	313.15	-1.53	-4.55

However, at higher temperatures, the phases become more concentrated in their typical components, that is, the top phase becomes richer in polymer and the bottom phase becomes richer in salt. For the PEO1500 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium succinate + water and PPO400 + sodium acetate + water systems, in average, no significant changes were detected at any temperature tested (Table 1.8). Whenever there is a temperature effect, one can say that the phase separation process is endothermic.

Figures 1.3 and 1.4 show the effect of anions for systems containing PEO1500 and PPO400, respectively, both at 298.15 K. In Figure 1.3, it is observed that anion capacity to promote phase separation follow the order citrate > tartrate > succinate.

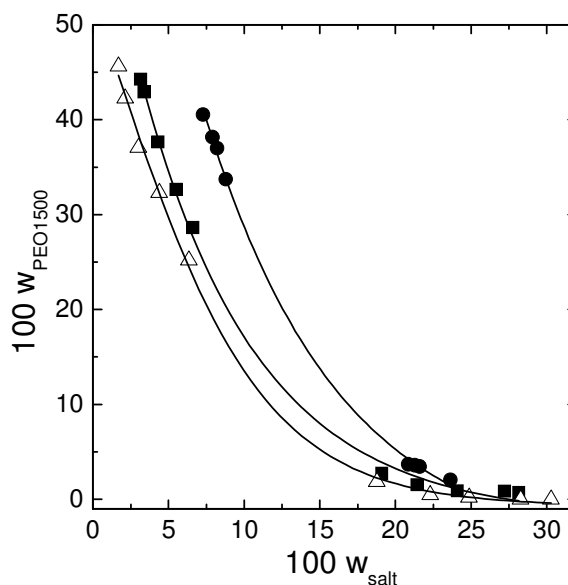


Figure 1.3. Influence of anion on the phase diagram of the PEO1500 + sodium salt systems at 298.15K. (■), Sodium Tartrate; (●), Sodium Succinate; (Δ), Sodium Citrate.

Based on da Silva and Loh model [37] for the ATPS formation process, when PEO and salts are mixed, the ions and the polymer interact, releasing solvation water molecules in a process driven by entropy increase. The ion binding continues as more electrolytes are added until it reaches a saturation point, after which no more entropy is gained and the phase splitting becomes more favorable. After this saturation point, the addition of more salt would lead to a higher concentration in the bulk than around the polymer. The proposition that phase separation occurs in association with the saturation of the electrolyte–polymer binding may sound contradictory to features of the binodal curves for aqueous two–phase systems, which highlights that at lower concentrations of one component, more of the other component is necessary to induce phase splitting. At this point, it is important to stress that this saturation does not mean physical saturation of the binding sites around the polymer, but that a significant amount of electrolyte is left in solution without interacting with the polymer, destabilizing the system, hence,

leading to phase separation. According to this model, as more intense is the salt-PEO interaction; less effective is the salt in to induce phase separation. Based on this model the anion which interact less with PEO is the citrate.

In Figure 1.4, the slope of the experimental tie-line is only slightly changed with the formation of ATPS for polymer mass fractions above 55; also, for mass fractions below 5, approximately, this change was not significant. Finally, between 5 and 55, the difference in slope followed the order succinate > acetate.

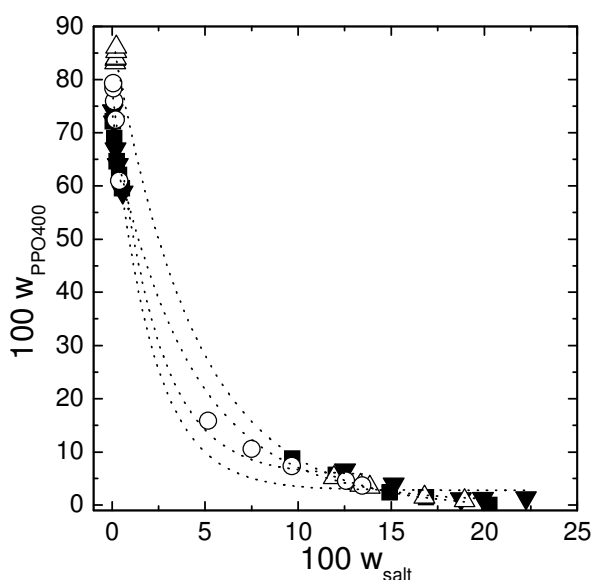


Figure 1.4. Influence of anion on the phase diagram of the PPO400 + sodium salt systems at 298.15K. (■), Sodium Tartrate; (▼), Sodium Citrate; (Δ), Sodium Acetate; (○), Sodium Succinate.

Comparing the influence of molecular weight of both polymers at different temperatures, for the system containing sodium tartrate the binodal curve of the PPO400 system is longer than that of PEO1500, mainly in the top phase for the polymer mass fraction. In the bottom phase, the salt concentrations decrease with increasing temperature. For the sodium succinate systems, it can be concluded that PPO400 is

more capable of forming the ATPS than PEO1500, because the two-phase area is larger. Furthermore, a smaller amount of the salt mass fraction is required in both phases. Finally, the formation of two phases is more likely to occur with PPO400/sodium citrate than with PEO1500/sodium citrate.

1.5. Thermodynamic modeling

There are several thermodynamic models for the activity coefficient. The model proposed by Margules and van Laar, cited by Prausnitz [38], is completely empirical. The Wilson [39] and NRTL [34] models are based on the local composition concept. The UNIQUAC model [40] has a more theoretical basis, and the ASOG [41,42] and UNIFAC [43,44] models use the group contribution concept.

1.5.1. NRTL (*non-random, two-liquid*) model and Parameter Estimation

The NRTL model is based on the local composition concept and is applicable to partially miscible systems. This model was used to analyze the experimental liquid-liquid equilibrium data of all systems in this work. The equations of the original NRTL model were modified for systems containing salts and polymers [36, 45,46].

This model has five adjustable parameters for each binary pair (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , A_{1ji} and α_{ij}). The parameters A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , A_{1ji} are related to the characteristic energy of interaction between the molecules of type i and j , while the parameter α_{ij} is related to the non-randomness of the mixture.

The estimation the new binary interaction parameters was performed using the software FORTRAN code WTML-LLE [36, 44] (weight temperature-maximum likelihood – liquid-liquid equilibrium) and are shown in Table 1.9. With the estimated parameters, comparisons were made between the experimental and calculated

composition of each component in both phases, by means of the root mean square (∂w) deviation, as shown by Equation 1.3.

$$\partial w = \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} (w_{ij}^{I,\text{exp}} - w_{ij}^{I,\text{calc}})^2 + (w_{ij}^{II,\text{exp}} - w_{ij}^{II,\text{calc}})^2}{2MN}} \quad (1.3)$$

where, i and j are the components; I, II are the liquid phases at equilibrium; superscripts ‘exp’ and ‘calc’ refer to the experimental and calculated values of the liquid phase concentration; w is mass fractions; N and M are the number of components and tie-lines in each data set.

Information about the thermodynamic modeling of the phase equilibrium is essential for the development, design, simulation, optimization, and operation of this separation process. The thermodynamic modeling with NRTL is realized with the composition of the components for esteem the binary interaction parameters. For the partially miscible binary pairs, estimates of A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , A_{1ji} for obtained τ_{ij} and τ_{ji} are obtained from mutual-solubility data following an arbitrary choice for α_{ij} in the region $0.20 \leq \alpha_{ij} \leq 0.40$ [47]. Then the binary interaction parameters are dependents of the composition, α_{ij} and temperature. The results of the NRTL are the calculated composition, the root-mean-square deviations and interaction parameters. The good agreement of the composition, guarantees the quality of the parameters and of certain form qualifies the use of the thermodynamic model directly in the evaluation of the mixtures of solvent in extraction systems. The calculated composition of the NRTL can be plotted together with the experimental data or alone; both shown the behavior of the system.

These results are summarized in Table 1.10, and are very satisfactory with global root mean square deviation as low as 2.03 %.

Table 1.9. Estimated NRTL parameters

i	j	$A_{0ij} (K)$	$A_{0ji} (K)$	A_{lij}	A_{lji}	α_{ij}
PEO1500	Sodium tartarate	-579.08	67.017	0.43994	-51.704	0.43789
PEO1500	water	1632.6	2990.5	1.8928	23.749	0.38902
PEO1500	Sodium succinate	-21.659	- 0.90666	0.67843	3.0495	0.24913
PEO1500	Sodium citrate	2102.8	4.6928	2.7804	17.409	0.20674
Sodium tartarate	water	-767.61	-2482.7	13.269	-0.33001	0.46999
Sodium tartarate	PPO400	96.150	-5146.0	89.406	19.744	0.23433
water	PPO400	-15.305	3258.2	6.4023	24.853	0.27346
water	Sodium succinate	-3238.5	51.017	12.107	-7.6702	0.22050
water	Sodium citrate	13.272	0.26390	0.22206	3.7602	0.20201
water	Sodium acetate	135.46	3.0957	80.556	4.3546	0.20529
PPO400	Sodium succinate	43.716	3.0010	2.3059	119.39	0.20014
PPO400	Sodium citrate	97.371	281.17	44.616	-9.7231	0.22009
PPO400	Sodium acetate	-825.81	-504.11	7.8610	-4.8925	0.20867

Table 1.10. Root mean square deviations in ternary systems

Systems	$100\partial_w(\text{NRTL})$
PEO1500 + Sodium Tartarate + water at 283.15 K	1.26
PEO1500 + Sodium Tartarate + water at 298.15 K	1.29
PEO1500 + Sodium Tartarate + water at 313.15 K	1.43
PPO400 + Sodium Tartarate + water at 283.15 K	2.20
PPO400 + Sodium Tartarate + water at 298.15 K	2.30
PPO400 + Sodium Tartarate + water at 313.15 K	2.94
PEO1500 + Sodium Succinate + water at 298.15 K	0.56
PEO1500 + Sodium Succinate + water at 313.15 K	0.28
PPO400 + Sodium Succinate + water at 298.15 K	2.52
PPO400 + Sodium Succinate + water at 313.15 K	2.88
PEO1500 + Sodium Citrate + water at 283.15 K	0.64
PEO1500 + Sodium Citrate + water at 298.15 K	0.61
PEO1500 + Sodium Citrate + water at 313.15 K	0.58
PPO400 + Sodium Citrate + water at 283.15 K	1.97
PPO400 + Sodium Citrate + water at 298.15 K	2.36
PPO400 + Sodium Citrate + water at 313.15 K	2.93
PPO400 + Sodium Acetate + water at 298.15 K	2.51
PPO400 + Sodium Acetate + water at 313.15 K	3.07
global (86 tie-lines)	2.03

1.6. Conclusions

Experimental ATPS data for PEO1500 + sodium tartrate + water, PPO400 + sodium tartrate + water, PEO1500 + sodium succinate + water, PPO400 + sodium

succinate + water, PEO1500 + sodium citrate + water, PPO400 + sodium citrate + water and PPO400 + sodium acetate + water were determined at different temperatures. The results amplify the literature database on polymer and salts, in terms of both experimental liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling. This information is very important for the design of any extraction process.

In general, it could be observed that the ATPS investigated here are reasonably complex systems, because the two-phase formation does not follow a constant trend with changes in temperature and anion type. Such fact, however, does not impair the application of this type of system in the industry. In spite of their complexity, the results were considered as consistently good.

For several systems, it was observed that an increase in temperature causes small increases of the binodal curve. However, the most important parameter to be considered is the significant effect of the mass fraction of the phases, as demonstrated by its influence on the inclination of the tie-lines. The study of the efficiency of the two polymers (PEO and PPO) showed that PPO is better than PEO in forming the ATPS due to the physical-chemical properties of the former, especially its higher hydrophobicity compared with PPO.

The experimental data were correlated with the NRTL model for the activity coefficient. The results are satisfactory, with global root mean square deviations between calculated and experimental compositions in both equilibrium phases as low as 2.03 %.

1.8. References

[1] A.D. Diamond, J. Hsu, 34 (1988) 1000-1014.

- [2] P-A. Albertsson, Partition of cell particles and macromolecules, 3rd ed., Ed. New Wiley & Sons, New York, 1985.
- [3] P.P. Madeira, J.A. Teixeira, E.A. Macedo, L.M. Mikheeva, B.Y. Zaslavsky, *Fluid Phase Equilib.*, 267 (2008) 150–157.
- [4] P.P. Madeira, J.A. Teixeira, E.A. Macedo, L.M. Mikheeva, B.Y. Zaslavsky, *J. Chromatogr. A*, 1190 (2008), 39–43.
- [5] S. Saravanan, J.R. Rao, B.U. Nair, T. Ramasami, *Process. Biochem.* 43 (2008) 905–911.
- [6] J.P. Martins, F.C. de Oliveira, J.S.R. Coimbra, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, I.S.B. Nascimento, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 2441–2443.
- [7] R.M. de Oliveira, J.S.R. Coimbra, K.R. Francisco, L.A. Minim, L.H.M. da Silva, E.E.G. Rojas, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 1571–1573.
- [8] C.P. Carvalho, J.S.R. Coimbra, I.A.F. Costa, L.A. Minim, L.H.M. da Silva, M.C. Maffia, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 351–356.
- [9] J.P. Martins, P.C. Carvalho, da Silva, L.H.M.; J.S.R. Coimbra, M.D.H. da Silva, G.D. Rodrigues, L.A. Minim, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 238–241.
- [10] J.P. Martins, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, T.D.A. Senra, G.M.D. Ferreira, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 1618–1622.
- [11] T. Lu, Z. Li, J. Huang, H. Fu, *Langmuir*, 24 (2008) 10723–10728.
- [12] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, *Green Chem.* 9 (2007) 177–183.
- [13] W. Loh, L.H.M. da Silva, *Quim. Nova*, 29 (2006) 1345–1351.
- [14] M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, J. Amim Junior, R.O. Guimaraes, J.P. Martins, *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) 2260–2264.
- [15] P.A. Albertsson, *Nature*, 177 (1956) 771–774.

- [16] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, *Talanta*, 80 (2010) 1139-1144.
- [17] R.M. Banik, A. Santhiagu, B. Kanari, C. Sabarinath, S.N. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 19 (2003) 337–348.
- [18] S. Santesoon, I.B.R. Ramirez, P. Viberg, B. Jergil, S. Nilsson, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 303–308.
- [19] Sh. Shahriari, V. Taghikhani, M. Vossoughi, A.A.S. Kordi, I. Alemzadeh, G.R. Pazuki, *Fluid Phase Equilib.*, 292 (2010) 80-86.
- [20] H. Everberg, J. Clough, P. Henderson, B. Jergil, F. Tjerneld, I. B. R. Ramirez, J. *Chromatogr. A*, 1118 (2006) 244–252.
- [21] A. Frerix, M. Schonewald, P. Geilenkirchen, M. Muller, M.R. Kula, J. Hubbuch, *Langmuir*, 22 (2006) 4282–4290.
- [22] A.M. Azevedo, A.G. Gomes, P.A.J Rosa, I.F. Ferreira, A.M.M.O Pisco, M.R. Aires–Barros, *Sep. Purif. Technol.*, 65 (2009) 14–21.
- [23] N. Alejandro, T.C. Ling; A. Lyddiatt, *J. Chromatogr. B*, 854 (2007) 13–19.
- [24] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 7623–7629.
- [25] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, J. *Power Sources*, 193 (2009) 908–913.
- [26] L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, J. Amin, J.P. Martins, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, *Sep. Purif. Technol.*, 60 (2008) 103–112.
- [27] L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, R.A.N. de Aquino, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 23540–23546.
- [28] G.D. Rodrigues, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggiolli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, *Sep. Purif. Technol.*, 62 (2008) 687-693.

- [29] G. Tubio, B.B. Nerli, G.A. Picó, A.Venâncio, J.Teixeira, Sep. Purif. Technol., 65 (2009) 3–8.
- [30] M. Svensson, P. Linse, F. Tjerneld, Macromolecules, 28 (1995) 3597–3603.
- [31] L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, R.C.S. de Sousa, J.P. Martins, G.D. Rodrigues, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, J. Chem. Eng. Data, 54 (2009) 531–535.
- [32] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, P.D. Patricio, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, J. Chem. Eng. Data, 54 (2009) 2891–2894.
- [33] E.V.C. Cunha, M. Aznar, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 3242–3246.
- [34] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [35] L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 11669–11678.
- [36] G.D. Rodrigues, L.D.Teixeira, G.M.D. Ferreira, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.M.M. de Carvalho. J. Chem. Eng. Data, 55 (2010) 1158–1165.
- [37] L.H.M. da Silva, W. Loh. J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 10069-10073.
- [38] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.
- [39] G.M. Wilson, Vapor–liquid equilibrium. XI. J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127–130.
- [40] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, , AIChE J. 21 (1975) 116–128.
- [41] E.L. Derr, C.H. Deal, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 32 (1969) 44–51.
- [42] K. Kojima, K. Tochigi, Prediction of Vapor–Liquid Equilibria by the ASOG Method, Elsevier, Tokyo, 1979.
- [43] A.A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapour–Liquid Equilibria using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [44] A. Haghtalab, B. Mokhtarani, Fluid Phase Equilib., 215 (2004) 151-161.

- [45] L.R., de Lemos, I.J.B., Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D., Ferreira, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, R.M.M. de Carvalho. J. Chem. Eng. Data, 55 (2010) 1193-1199.
- [46] A. Haghtalab, M. Joda, Fluid Phase Equilib., 278 (2009) 20-26.
- [47] B.E. Poling; J.M. Prausnitz, J.P.O' Connell. The Properties of Gases and Liquids. 5th ed., McGraw-Hill, 2000.

**Capítulo 2 - Green separation of copper and zinc using triblock-copolymer
aqueous two-phase systems**

2.1. Abstract

The separation of copper and zinc was studied using aqueous two-phase systems (ATPS) formed by triblock copolymers with an electrolyte and water in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as an extractor. The separation behavior of the metals is affected by the quantity of extractor added, the pH of the system, the nature of the ATPS electrolyte and the system composition. The maximum separation ($S_{\text{Cu,Zn}} = 204$) of Cu and Zn was obtained with the L64 + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ATPS at pH 3.0, a tie-line length of 41.28 % (m/m) and a PAN/metal ratio of 3.

Keywords: Aqueous two-phase system, green chemistry, triblock copolymer, liquid–liquid extraction

2.2. Introduction

To meet the growing demand for metals such as zinc and copper, an increasing emphasis has been placed on the production of high-purity metals from low-grade ores or waste such as slag, tailings and recycled materials [1]. Current legislation has attempted to regulate the disposal of these substances. The recovery of these metals is economically and environmentally important because of their high cost and their toxicity at high concentrations.

High concentrations of both copper and zinc are present in the effluents/wastes of some metallurgical/plating industries. Cementates of the zinc industry are obtained during the hydrometallurgical zinc-winning process. This process produces waste that contains copper (28.6 %) and zinc (22.4 %). Waste from the plating industry (the rinse solution) also contains zinc (39–350 mg L⁻¹) and copper (6–535 mg L⁻¹) [2].

Of the techniques available (precipitation, adsorption and solvent extraction) to remove metals from leach solutions, solvent extraction is the most attractive because it not only offers easy and flexible operation with an ability to handle a wide range of concentrations and control over the selectivity of the separation but it is also a clean technique that does not produce sludge [3]. In addition, when solvent extraction is coupled with electroplating, metals can be obtained with purities above 99.9 %. Several studies have explored the extraction of copper and/or zinc with various extractants including LIX 84I [4], Acorga M5640 [5] and Cyanex 272 [6]. However, most of these extractants are expensive, which increases their production cost. In addition, the solvents used in these liquid–liquid extractions are toxic and flammable [7]. The possibility of forming emulsions is another disadvantage because it increases the time required for phase separation [8]. Therefore, novel extraction methods are needed that are economically viable, clean and environmentally safe. Aqueous two-phase systems

(ATPS) are promising liquid–liquid extraction systems for metal separation because they are composed primarily of water and other components which are neither toxic nor flammable [9-10].

ATPS are produced under specific thermodynamic conditions in which a combination of two aqueous solutions of different macromolecules [11], one macromolecule and one electrolyte [12], or two electrolytes [13] are mixed. In polymer/electrolyte ATPS, the phase separation generally results in a polymer-enriched top phase and an electrolyte-enriched bottom phase. These systems also have higher water content in both phases [14]. Polymer/electrolyte ATPS are easy to use, are low cost with components that can be recycled [14], and have been used for the separation, pre-concentration, purification and determination of biomolecules [15-18], phenols [19,20], dyes [21] and metal ions[10].

In 1984, the first paper on the partition of metallic ions using ATPS was published, showing the potential of this technique for metal extraction [22]. In the 1990s, Rogers et al. demonstrated the influence of parameters such as system composition, temperature, polymer nature and electrolyte formation in the partitioning of metal ions [23-25]. With the discovery of triblock-copolymer ATPS, the use of a hydrophobic complexant for metal extraction became possible [26]. Certain triblock copolymers, e.g., $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$, aggregate in an aqueous solution at critical temperatures and concentrations to form micelles with a core dominated by hydrophobic units (poly(propylene oxide), (PO)) that is surrounded by a crown of hydrophilic units (EO) [27]. These cores are able to solubilize the water-insoluble complexing agent and its hydrophobic metal complex.

The separation of copper and zinc was investigated using an ATPS produced by a triblock copolymer of poly (ethylene oxide), PEO, and poly (propylene oxide), PPO,

with an electrolyte in water at 298 K. The separation also utilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as an extracting agent. The influence of the quantity of extracting agent added, the pH of the system, the nature of the ATPS electrolyte and the system composition on the yield of the metal extraction have been examined.

2.3. Experimental

2.3.1. Materials and chemicals

All reagents were of analytical grade and were used as received without further purification. The triblock copolymer used was poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide), L64, with an average molar mass (M_m) of 2900 g mol^{-1} and 40 % ethylene oxide, which corresponds to the composition $(\text{EO})_{13}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{13}$. The triblock copolymer was acquired from Aldrich[®] Chemistry (Milwaukee, WI). $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sodium tartrate ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), H_2SO_4 and NaOH , were obtained from Vetec (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil). The PAN, and CuSO_4 were purchased from Merck (Darmstadt, Germany).

Deionized water ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) was used throughout the experiments. A Milli-Q II water deionizer (Millipore Corporation, Bedford, MA) was used for the final purification of the distilled water. The pH measurements were performed using a glass electrode combined with a digital pH meter ((Wissenschaftlich–Technische Werkstätten, pH 330i/SET)). The experiments were performed on an analytical balance (Shimadzu, AY 220) with an uncertainty of $\pm 0.0001 \text{ g}$. The temperature of the ATPS was controlled in a temperature-controlled bath (Microquímica, MQBTC 99-20) at $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. A centrifuge (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 11R) was also used in the experiments. The metal concentrations were determined using a flame atomic

absorption spectrometer (VARIAN AA240). The instrumental conditions for FAAS measurements are summarized in Table 2.1.

Table 2.1. Instrumental conditions for FAAS measurements

Element	Wavelength (nm)	Applied Current (mA)	Spectral Resolution (nm)	Flame Composition Air/C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)
Cu	324.8	4.0	0.5	3.50/1.50
Zn	213.9	5.0	1.0	3.50/1.50

2.3.2. Compositions of the aqueous two-phase systems

The aqueous two-phase system formed from L64 and salt was prepared by mixing 2.00 g of an L64 solution and a 2.00 g salt (MgSO₄, Li₂SO₄, or Na₂C₄H₄O₆) solution previously prepared in appropriate concentrations. The phase composition of the copolymer and salt in the ATPS was defined according to the equilibrium phases and is shown in Table 2.2.

Table 2.2. System composition and tie-line length (TLL) for the ATPS.

Component	Top Phase % (m/m)	Bottom Phase % (m/m)	TLL % (m/m)	Ref.
L64	35.15	5.56	29.76	28
MgSO ₄	2.87	6.09		
L64	45.58	5.15	40.73	28
MgSO ₄	2.20	7.18		
L64	41.72	0.41	41.86	28
Li ₂ SO ₄	3.27	10.01		
L64	43.03	2.70	41.28	18
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	4.01	12.86		

2.3.3. The influence of pH and the quantity of PAN

Each metal ion in the biphasic system was partitioned so that the metal concentration was fixed ($0.100 \text{ mmol kg}^{-1}$). To study the influence of pH, the mole ratio of PAN to the metal ranged between 0.00 and 10.0. A salt solution (MgSO_4 , Li_2SO_4 , or $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) containing $0.200 \text{ mmol kg}^{-1}$ metal and an L64 solution containing between 0.200 and $2.00 \text{ mmol kg}^{-1}$ PAN were prepared. The pH of the water used to prepare the salt and L64 solutions was previously adjusted using H_2SO_4 for acidic pH values (1.0, 3.0 and 5.0) and NaOH for alkaline pH values (9.0 and 11). The metal solution (2.00 g of $0.200 \text{ mmol kg}^{-1}$) and 2.00 g of the appropriate concentrations of the PAN solution were weighed in a centrifuge tube. The tube was manually stirred for 3 min, centrifuged for 10 min at $20257g$ and allowed to settle for 20 min at $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ in a temperature-controlled bath. Then, the top phase was removed, suitably diluted, and its metal concentration determined using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The extraction percentage (%E) of the metal ions was calculated using Eq. (2.1) as follows:

$$\%E = \frac{(n_{M^{m+}})_{UP}}{(n_{M^{m+}})_T} \times 100 \quad (2.1)$$

in which $(n_{M^{m+}})_{UP}$ is the quantity of metal ions in the upper phase (in mol), and $(n_{M^{m+}})_T$ is the total quantity of metal ions in the system.

2.3.4. The influence of the ATPS nature and the system composition

The influence of the ATPS nature was studied at pH 3.0 for Cu(II) and pH 11 for

Zn(II). The metal solutions were prepared in a salt solution (MgSO_4 , Li_2SO_4 or $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) according to the needs of each experiment. The appropriate concentration of salt and polymer was prepared according to the desired system composition, and the studies were performed according to the method described in section 2.3.

2.4. Results and Discussion

2.4.1. The effect of the pH and PAN quantities on the metal extraction behavior

The influence of pH on the extraction behavior of Cu(II), expressed as the extraction percentage (%E) as a function the PAN/Cu ratio, is shown in Fig. 2.1. These studies were performed using the L64 + MgSO_4 + H_2O ATPS.

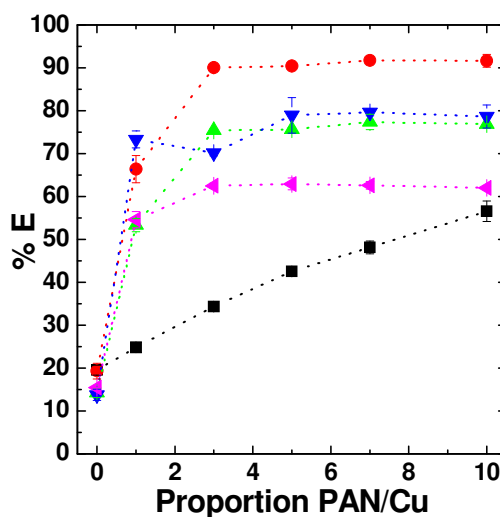
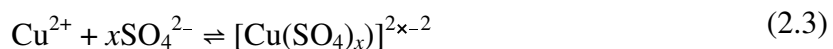
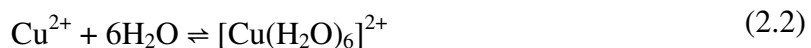


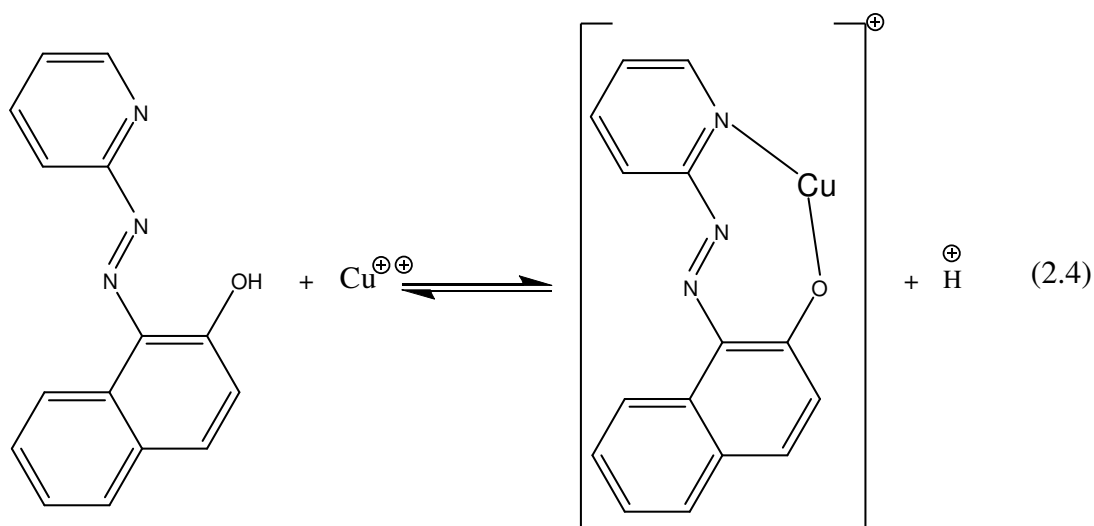
Fig. 2.1. The effect of pH and [PAN] on the % E of the Cu(II), using L64 + MgSO_4 + H_2O system (TLL = 40.73 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), pH = 9.00 (▼) and pH = 11.0 (◀).

For all pH values, an increase in the PAN quantity leads to an increase in the Cu(II) extraction with curves of similar profile. However, the rate of change in the %E for Cu(II) and the maximum extraction values are dependent on the hydrogen ion

concentration. The maximum %E values follow the order: pH 3.0, $(91.6 \pm 1.6) \%$ > pH 9.0, $(78.6 \pm 2.7) \%$ $\approx$ pH 5.0, $(76.8 \pm 0.1) \%$ > pH 11, $(62.0 \pm 0.5) \%$ > pH 1.0, $(56.6 \pm 2.4) \%$. In the absence of PAN molecules, the Cu(II) %E is independent of the pH and is approximately 17 %. Without PAN molecules, the Cu(II) bottom phase concentration is determined by two driving forces: (1) an entropic force in which Cu(II) is concentrated in the bottom phase to increase the entropy system and (2) a specific enthalpic interaction between the Cu(II) ions and the ATPS components to retain the metal in the bottom phase. At any pH and without PAN, the possible Cu(II) equilibria are described by equations 2.2 and 2.3.

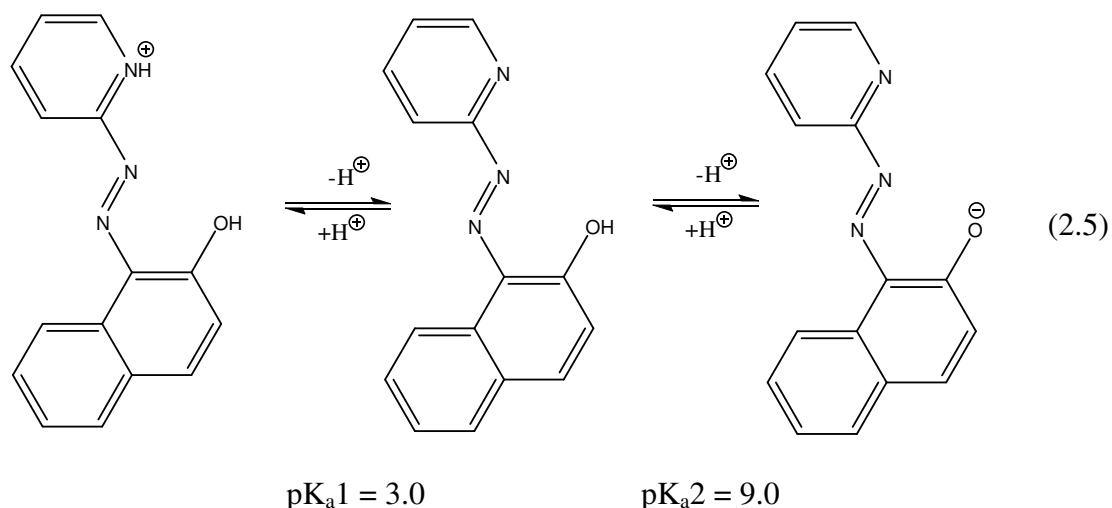


Both copper species concentrate in the bottom phase because they do not interact favorably with the copolymer macromolecule present in the top phase. With the addition of PAN molecules, the Cu(II) %E increases because of the formation of a new Cu(II) species, the Cu-PAN complex (shown in Equation 2.4), at the interface.



The Cu–PAN complex is a water-insoluble cation that moves spontaneously from the ATPS interface to the top phase, solubilizing in the hydrophobic core of the L64 micelles. As more PAN molecules are added to the ATPS system, more PAN–Cu(II) complex is formed at the interface, and more complex is transferred to the top phase, increasing the Cu(II) %E.

The effect of pH on the Cu(II) extraction behavior should be associated with the influence of the $[\text{H}^+]$ concentration on the PAN–Cu(II) complex formation constant, K_F . Despite its high value ($K_F=1.0 \times 10^{12}$), the Cu–PAN complex formation constant is dependent on the pH because the PAN molecules coexist in three different ionization states dependent on the pH (see Equation 2.5).



At pH 1.0, the neutral PAN molecule is at equilibrium with its cationic form, PAN^+ , which is in higher concentration at this pH, causing a decrease in the quantity of the Cu–PAN complex formed because the PAN^+ species does not favorably interact with the Cu(II) ion. With increasing pH, the concentration of PAN molecules begins to increase until it reaches a maximum at pH 9. Above pH 9, an increase in the pH causes the formation of the PAN anionic species, which does not interact favorably with the Cu(II) cation to form a complex, and the quantity of Cu(II) transferred from the bottom phase to the top phase decreases.

The previously described molecular process is influenced by the nature of the ATPS salts, as shown in figure 2.2. The influence of pH on the extraction behavior of Cu(II) is also shown in Figure 2.2. These results derive from studies performed using an $\text{L64} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ATPS with PAN as the complexing agent.

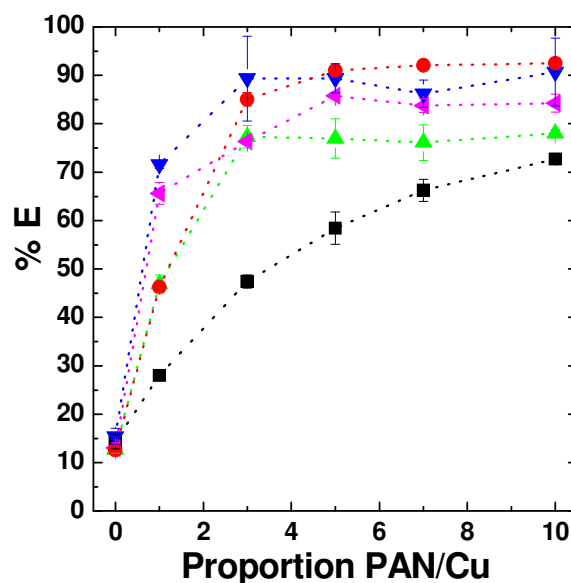
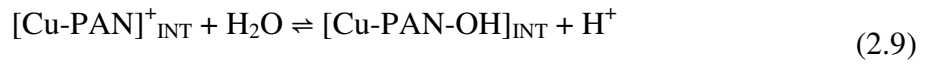


Fig. 2.2. The effect of pH and [PAN] on the % E of the Cu(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), pH = 9.00 (▼) and pH = 11.0 (◄).

For the L64+Na₂C₄H₄O₆+H₂O ATPS, the maximum %E values for Cu(II) followed the order pH 3.0, %E = 92.5 ± 0.6) % ≈ pH 9.0, %E = 90.6 ± 0.9) % > pH 11, %E = 84.2 ± 0.6) % > pH 5.0, %E = 72.9 ± 0.7) % > pH 1.0, %E = 72.7 ± 0.5) %.

The dependence of the maximum Cu(II) extraction efficiency on the pH value is influenced by the ATPS electrolyte nature. For both salts, MgSO₄ and Na₂C₄H₄O₆, a higher Cu(II) extraction efficiency by the PAN molecule was obtained at pH 3.0, and a lower extraction efficiency was obtained at pH 1.0. This acidic pH effect can be explained through a discussion of the Cu(II) extraction behavior in the L64 + MgSO₄ + H₂O ATPS. Surprisingly, the Cu(II) cation is extracted in the L64 +Na₂C₄H₄O₆+H₂O ATPS at pH 9.0 at the same level as it is at pH 3.0. In this ATPS and under the given thermodynamic conditions, the system could produce a new complex of PAN and

Cu(II). As suggested by Betteridge et al. [29], at this pH, the Cu–PAN complex forms according to equations 2.6 to 2.9 as follows:



in which the subscripts TP and INT represent the top phase and the interface, respectively. Betteridge et al. suggested that the [Cu-PAN-OH] complex is more stable than a Cu(PAN)₂ complex. At pH 11, the %E decreases because, at this pH, the following new charged complex can be formed:



For Zn(II) extraction using the L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O ATPS, an increase in pH increases the %E. The effect of the pH on the extraction behavior of Zn(II) is shown in Fig. 2.3. These studies were performed with the L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O ATPS using PAN as a complexing agent.

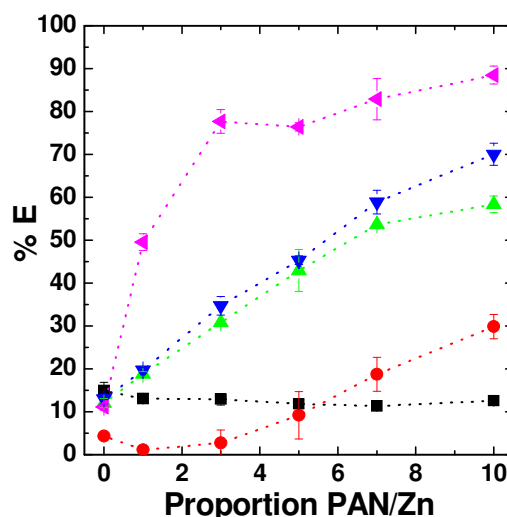


Fig. 2.3. The effect of pH and [PAN] on the % E of the Zn(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), pH = 9.00 (▼) and pH = 11.0 (◄).

The extraction efficiency of the Zn–PAN complex increases as the pH increases until it reaches a maximum at pH 11, suggesting a Zn/PAN complexation process that differs from that of Cu(II). The Cu–PAN complex follows a 1:1 stoichiometry, while the Zn–(PAN)₂ complex follows a 1:2 stoichiometry. Therefore, Zn–(PAN)₂ complex is a charge-neutral complex capable of solubilizing inside the copolymer micelle. The rate of formation of the Zn–(PAN)₂ complex is likely controlled by the PAN[−] species concentration, which is higher at pH 11.

The same result is obtained for the L64 + MgSO₄ + H₂O ATPS as shown in figure 2.4, which depicts the influence of the pH on the extraction behavior of Zn(II) using the L64+MgSO₄+H₂O ATPS and PAN as a complexing agent.

For the L64 + MgSO₄ + H₂O ATPS, the maximum Zn(II) %E values followed the order pH 11, %E = (97.8 ± 1.4) > pH 5.0, %E = (30.7 ± 0.6) > pH 3.0, %E = (21.0 ± 0.3) ≈ pH 1.0, %E = (20.8 ± 2.5).

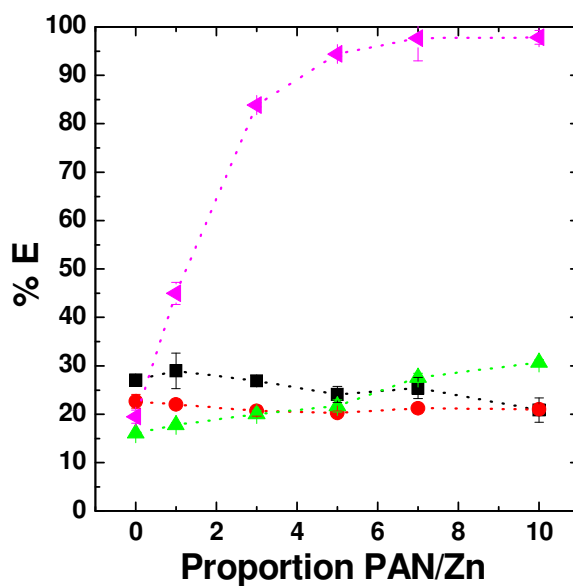


Fig. 2.4. The effect of pH and [PAN] in the ATPS on the % E of the Zn(II), using L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 40,73 % (m/m)), where pH = 1.00 (■), pH = 3.00 (●), pH = 5.00 (▲), and pH = 11.0 (◀).

The dependence on the PAN⁻ concentration only occurs because the formation constant for the Zn-(PAN)₂ complex is high, $K_F = 1 \times 10^{21}$ [30].

2.4.2. The effect of the ATPS/electrolyte combination on the extraction of metal ions

The effects of the electrolyte on the extractions of Cu(II) and Zn(II) are shown in Fig. 2.5 and 2.6, respectively. These studies were performed with the ATPSs formed by L64 + MgSO₄, and L64 + Na₂C₄H₄O₆ for both Cu(II) and Zn(II) using PAN as the complexing agent and at the pH of maximum extraction.

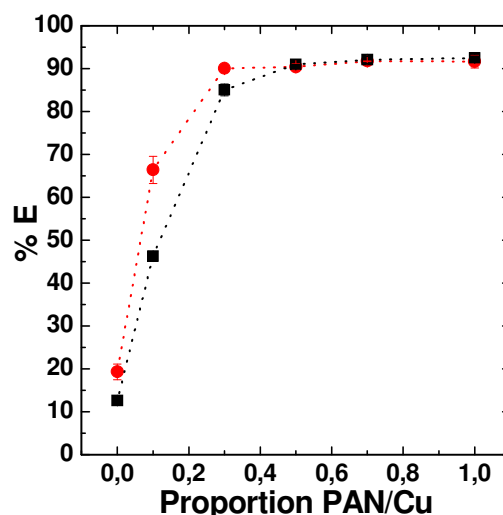


Fig. 2.5. The effect of nature electrolyte in the ATPS on the % E of the Cu(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)) (■), or L64 + MgSO₄ + H₂O system (CLA = 40.73 % (m/m)) (●)

Figure 2.3 indicates that there is no difference between the Cu(II) extraction percentages for the systems formed by L64 + MgSO₄ and L64 + Na₂C₄H₄O₆. This behavior is due to the similarity in the values of log K for the complexes between the Cu(II) and the anion of the electrolyte in the ATPS (copper-sulfate = 2.4 and copper-tartrate = 2.1). The metal extraction efficiency is inversely proportional to the formation constant for the complex if only the metal-sulfate or metal-tartrate interactions are considered because the metal and the extracting agent are the same.

For Zn(II), the extraction percentage is slightly larger for the L64 + MgSO₄ ATPS than for the L64 + Na₂C₄H₄O₆ ATPS as shown in Fig. 2.6. This result is due to the values of log K for the complexes between Zn(II) and the anions of the electrolyte in the ATPS (zinc-sulfate < zinc-tartrate [31]).

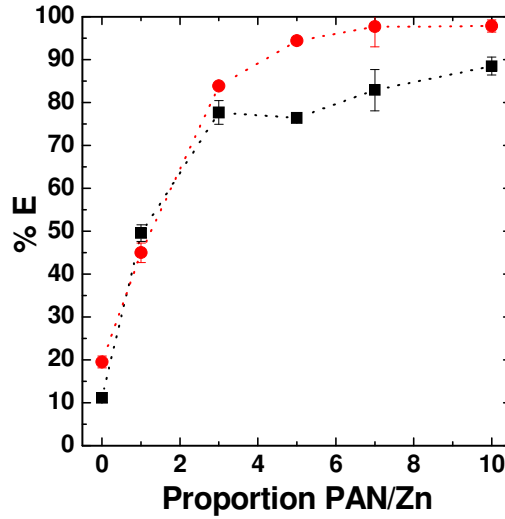


Fig. 2.6. The effect of nature electrolyte in the ATPS on the % E of the Zn(II), using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (TLL = 41.28 % (m/m)) (■), or L64 + MgSO₄ + H₂O system (CLA = 40.73 % (m/m)) (●).

2.4.3. Influence of the ATPS composition on the extraction behavior of metal ions

Differences in the ATPS phase composition are expressed by the tie-line length (TLL). At constant pressure and temperature, the TLL is a thermodynamic parameter of the ATPS that expresses the difference in the intensive thermodynamic functions between the top and bottom phases [21]. The TLL is expressed as the difference between the polymer and salt concentrations present in the different phases and is commonly used as the variable for determining the process of solute partitioning. The difference in the intensive thermodynamic properties is enhanced with an increase in the TLL. The TLL is calculated by Eq. (2.6) as follows:

$$TLL = [(C_p^T - C_p^B)^2 + (C_s^T - C_s^B)^2]^{1/2} \quad (2.6)$$

in which C_p^T and C_p^B are the polymer concentrations in the top and bottom phases,

respectively, and C_s^T and C_s^B are the corresponding salt concentrations.

Fig. 2.7 shows the influence of the TLL on the extraction behavior for Cu(II). These studies were performed with the L64 + MgSO₄ ATPS at the two different values of the TLL using PAN as a complexing agent. The results indicate that increasing the TLL value increases the efficiency of the extraction process. The increase in TLL tends to intensify the number of interactions between the metal–PAN complex and the polymer molecules in the top phase, causing more of the complex to partition into the top phase.

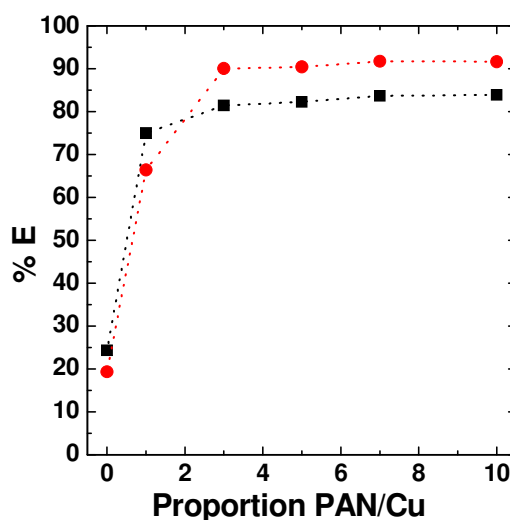


Fig. 2.7. The effect of TLL in the ATPS on the % E of the Cu(II), using L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 29.76 % (m/m)) (■), or L64 + MgSO₄ + H₂O system (TLL = 40.73 % (m/m)) (●).

2.4.4. Separation of the Cu(II) and Zn(II) in the ATPS

Fig. 2.8 shows the Cu(II) and Zn(II) extraction percentages at several PAN/Cu ratios in the L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O ATPS at pH 3.00. The results indicate an efficient extraction of the Cu(II), while the Zn(II) remains concentrated in the bottom phase. For a PAN/Metal ratio of 3.0, the separation factor ($S_{M,N}$) between the copper and zinc is

204. The separation factor expresses the separation efficiency of two species, M and N, using liquid–liquid extraction [32] and can be calculated from Equation 2.7 as follows:

$$S_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (2.7)$$

in which D_M is the distribution coefficient of species M , and D_N is the distribution coefficient of the concomitant species, N . The distribution coefficient for any given species is expressed by Equation 2.8 as follows:

$$D_M = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (2.8)$$

At pH 3, this system proved to be extremely efficient at separating the copper and zinc present in many different matrices and wastes.

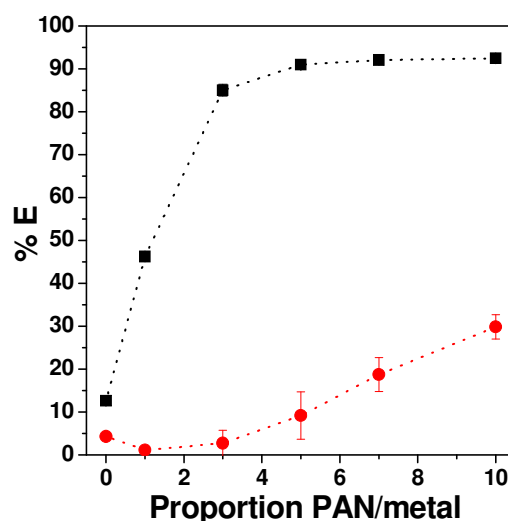


Fig. 2.8. The effect of [PAN] in the ATPS on the %E of the Cu(II) (■) and Zn(II) (●) at pH = 3.00, using L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O system (CLA = 41.28 % (m/m))

2.5. Conclusions

A new, environmentally friendly ATPS technique, compatible with the principles of green chemistry, was developed for the liquid–liquid extraction of Cu(II) and Zn(II). A maximum separation ($S_{\text{Cu,Zn}} = 204$) of Cu and Zn was obtained when the L64 + Na₂C₄H₄O₆ ATPS was used at pH 3.0 with a tie-line length of 41.28 % (m/m) and a PAN/metal ratio of 3. The proposed separation method demonstrated that ATPS can be applied as a substitute for solvent extraction in hydrometallurgical processes.

2.6. References

- [1] S. Argawal, A.E. Ferreira, S.M.C. Santos, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J.N. Correia, J.M.R. Carvalho, Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640. *International Journal of Mineral Processing* 97 (2010) 85-91.
- [2] K. Sarangi, R.P. Das, Separation of copper and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier. *Hydrometallurgy* 71 (2004) 335–342.
- [3] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, Extraction of zinc and copper–zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84I. *Hydrometallurgy* 99 (2009) 25–32
- [4] B.R. Reddy, D.N. Pryda, 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 Science* 20 (2004) 1737-1740
- [5] A.E. Ferreira, S. Agarwal, R.M. Machado, M.L.F. Gameiro, S.M.C. Santos, M.T. A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J.N. Correia, J.M.R. Carvalho, Extraction of copper from acidic

leach solution with Acorga M5640 using a pulsed sieve plate column. *Hydrometallurgy* 104 (2010) 66-75

[6] F. Bari, N. Begum, S.B. Jamaludin, K. Hussin, Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272, . *Hydrometallurgy* 96 (2009) 140-14

[7] 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

[8] C.M. Moreno, J.R. Pérez-Correa, A. Otero, Dynamic modelling of copper solvent extraction mixer-settler units, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1350-1358

[9] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, *J. Power Sources*, 193 (2009) 908–913.

[10] P.R. Patricio, 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, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 311-318

[11] E.S. Tada, W. Loh, P.A. Pessoa-Filho, Phase equilibrium in aqueous two-phase systems containing ethylene oxide-propylene oxide block copolymers and dextran. *Fluid Phase Equilibria*, 218 (2004) 221-228.

[12] L.R., de Lemos, I.J.B., Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D., Ferreira, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, R.M.M. de Carvalho. Phase Compositions of Aqueous Two-Phase

Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 1193-1199.

[13] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chem.* 9 (2007) 177–183

[14] P.R. Patricio, 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 Equilib.* 305 (2011) 1-8

[15] L.H. Haraguchi, R.S. Mohamed, W. Loh, P.A. Pessoa-Filho, Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate, *Fluid Phase Equilib.*, 215 (2004) 1-15.

[16] G. Reh, B. Nerli, G. Pico, Isolation of alpha-1-antitrypsin from human plasma by partitioning in aqueous biphasic systems of polyethyleneglycol–phosphate, *J. Chromat. B*, 780 (2002) 389-396.

[17] A.M. Azevedo, A.G. Gomes, P.A.J. Rosa, I.F. Ferreira, A.M.M.O. Pisco, M.R. Aires-Barros, Partitioning of human antibodies in polyethylene glycol-sodium citrate aqueous two-phase system, *Sep. Purif. Technol.*, 65 (2009) 14–21.

[18] V.M. Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64–salt interaction and Othmer–Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 9-15.

- [19] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M.D.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.
- [20] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, P.R. Patricio, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, Aqueous two-phase systems: a new approach for the determination of p-aminophenol, *J. Hazard. Mat.* 192 (2011) 292-298
- [21] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 7623–7629.
- [22] Zvarova, T.I.; Shkinev, V.M.; Vorob'eva, G.A.; Spivakov, B.Y.; Zolotov, Y.A. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer, *Mikrochimica Acta* III 1984 449
- [23] Rogers, R.D.; Bond, A.H.; Bauer, C.B. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems, *Separ. Sci. Tech.* 28 1993 1091
- [24] Rogers, R.D.; Zhang, D. Effects of increasing polymer hydrophobicity on distribution ratios of TcO_4^- in polyethylene/poly(propylene glycol)-based aqueous biphasic systems, *J. Chromatog. B*: 680 1996 231
- [25] Rogers, R.D., Griffin, S.T. Partitioning of mercury in aqueous biphasic systems and on ABECTM resins, *J. Chromatog. B* 711 1998 227

- [26] G.D. Rodrigues, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggiolli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, *Sep. Purif. Technol.*, 62 (2008) 687–693.
- [27] J.H. Ma, C. Guo, Y.L. Tang, J. Wang, X.F. Liang, S. Chen, H.Z. Liu, Salt induced micellization of triblock copolymer in aqueous solutions: A ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy study. *Langmuir* 23 (2007) 3075.
- [28] 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(ethyleneoxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 1894-1898.
- [29] D. Betteridge; Q. Fernando; H. Freiser; Solvent extraction of certain transition metal ions with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Anal. Chem.* 35 (1963) 294-298
- [30] B.F. Pease; M.B. Williams; Spectrophotometric investigation of the analytical reagent 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and its copper chelate, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1044-1047
- [31] L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, First ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, pp 1-37 – 1-43
- [32] Y.J. Park; D.J. Fray; Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction, *J. Hazard. Mat.* 163 (2009) 259-265

**Capítulo 3 - Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction without the use
of organic solvents**

3.1. Abstract

The extraction behavior of Cu(II) in the aqueous two-phase system (ATPS) formed by [L35 + MgSO₄ + H₂O] or [L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O] in the presence of the extracting agent 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN). At pH = 3 and with a PAN concentration of 0.285 mmol kg⁻¹, both (ATPS) led to the effective separation of Cu(II) from other metallic ions (Zn(II), Co(II), Ni(II) and Fe(III)). High separation factors (from 10³ to 10⁴) were obtained for the extraction of Cu(II). This system was used for the extraction of copper from a leached ore concentrate with a %E of 90.4 ± 1.1 for Cu(II); other metals were mainly located in the bottom phase.

Keywords: green chemistry, copper, ore, liquid-liquid extraction

3.2. Introduction

Copper is widely used because it has several essential properties for different technological applications, such as use in electrical materials and construction, transportation, and industrial machinery parts, which are produced at a higher rate every year. At present, there are two main methods employed worldwide to process copper ore for metal production: pyrometallurgical and hydrometallurgical methods.

The pyrometallurgical method comprises numerous types of shaft and flash technologies, including crushing, grinding, flotation, smelting-refining and electro-refining. The pyrometallurgical method is used for sulfide flotation concentrates, and it is economically feasible for copper rich feeds and large-scale operations [1]. However, this process has several drawbacks, including high energy consumption and the production of hazardous gases.

Because of an increasing world demand for copper, there is a strong incentive to develop environmentally friendly processes for copper extraction from low-grade ores. Therefore, there is a considerable intensification in the research and development of hydrometallurgical methods. These developments focus on by-product and concentrate treatment alternatives to traditional pyrometallurgical methods for the processing of sulfide ores and concentrates, particularly for small-scale production and for the processing of remote metal resources that are not amenable to pyrometallurgy [2]. Hydrometallurgy consists of crushing, leaching, solvent extraction (SE) and electrowinning.

The SE step is important because it results in the purification and preconcentration of the metal. SE offers a convenient method for the extraction and separation of copper, and SE can be efficiently applied for the recovery of copper from leach liquors and waste solutions using a variety of reagents [3]. SE plants have critical

problems that considerably affect the extraction efficiency and selectivity, including crud formation, organic and aqueous phase entrainments, and variable and unpredictable phase separation times in settlers [4]. Furthermore, established SE methods involve organic solvents that are considered hazardous materials because they are detrimental to the environment and harmful to human health [5]. Therefore, it is important to devise novel extraction methods that are cleaner and safer. Hence, the aqueous two-phase system (ATPS) has been introduced as a promising liquid-liquid extraction system for metal separation because it mostly uses water and other nontoxic and nonflammable constituents [6-8].

ATPS is formed under specific thermodynamic conditions when one polymer and one electrolyte are mixed. A phase split results in a polymer-enriched top phase and an electrolyte-enriched bottom phase. Additionally, these systems have a high content of water in both phases [9]. The ATPS has several advantages, including its easy operation, low-cost and the possibility to recycle its components [10]. These systems have been used for the separation, preconcentration, purification and determination of biomolecules [11-14], phenols [15-16], dyes [17] and metallic ions [6-8, 18]. Factors such as the pH, the design of the system, the electrolyte composition, the temperature and the extractant concentration strongly affect the partitioning behavior and the separation of analytes [19].

In the described work, was separated copper from other metallic ions using an ATPS formed by a triblock copolymer composed of poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(propylene oxide) (PPO), MgSO_4 and water at 298 K in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as an extracting agent. The influence of certain parameters on the metal extraction yield was examined, including the amount of the added extracting agent, the system pH, the nature of the ATPS electrolyte, as well as the

separation factor of the copper compared to several other metallic ions (Cd(II), Fe(III), Al(III), Mn(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II)). The extraction method was then applied for the efficient extraction and purification of Cu(II) from the leachate of a copper ore concentrate.

3.3. Experimental

3.3.1. Materials and Chemicals

All reagents were of analytical grade quality and were used as received without further purification. The triblock copolymer used in this study was poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide), L35, with an average molar mass (M_m) of 1900 g mol^{-1} and 50% ethylene oxide, corresponding to a composition of $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$. Triblock copolymer, H_2SO_4 and HNO_3 were obtained from Aldrich (Milwaukee, WI, USA). $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaOH, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 and FeCl_3 were obtained from VETEC (Duque de Caxias, RJ, Brazil). PAN, HClO_4 , $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and CuSO_4 were purchased from MERCK (Darmstadt, Germany).

3.3.2. Equipment

Deionized water ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) was used throughout the experiments. A Milli-Q II water deionizer (Millipore Corporation) was used for the final purification of the distilled water. The pH measurements were performed using a glass electrode connected to a digital pH meter (Digicron Analítica Ltda, Digimed model DM-20). The experiments were performed on an analytical balance (Shimadzu, AY 220) with an uncertainty of $\pm 0.0001 \text{ g}$, and the temperature of the ATPS was adjusted to 25.0 ± 0.1

°C with a temperature-controlled water bath (Microquímica, MQBTC 99-20). A hot plate (Fisatom - 752A) and a centrifuge (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 11R) were also used for the experiments. The metal concentrations were measured with a flame atomic absorption spectrometer (VARIAN AA240). The instrumental conditions for FAAS measurements are summarized in Table 3.1.

Table 3.1. Instrumental conditions for FAAS measurements

Element	Wavelength (nm)	Applied Current (mA)	Spectral Resolution (nm)	Flame Composition	
				Air/C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)	N ₂ O/ C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)
Cu	324.8	4.0	0.5	3.50/1.50	-
Zn	213.9	5.0	1.0	3.50/1.50	-
Fe	248.3	5.0	0.2	3.50/1.50	-
Co	240.7	7.0	0.2	3.50/1.50	-
Ni	232.0	4.0	0.2	3.50/1.50	-
Mn	279.5	5.0	0.2	3.50/1.50	-
Al	309.3	10.0	0.5	-	3.50/4.50
Cd	228.8	4.0	0.5	3.50/1.50	-

3.3.3. Aqueous two-phase system composition

The aqueous two-phase system formed by L35 + MgSO₄ + H₂O was prepared by mixing 2.00 g of a 57.19% (m/m) L35 solution and 2.00 g of a 19.88% (m/m) MgSO₄ solution [20]. The aqueous two-phase system formed by L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O system was prepared mixing 2.00 g of a 54.22% (m/m) L35 solution and 2.00 g of a 18.71% (m/m) (NH₄)₂SO₄ solution [9].

3.3.4. Influence of the pH

The partitioning of each metallic ion in the biphasic system was performed to fix the metal concentration at $0.0950 \text{ mmol kg}^{-1}$. To study the influence of the pH, a PAN/metal ratio of 3 was used. A metal solution with a concentration of $0.190 \text{ mmol kg}^{-1}$ was prepared in a 18.88% (m/m) MgSO_4 solution, and a PAN solution with a concentration of $0.570 \text{ mmol kg}^{-1}$ was prepared in a 57.19% (m/m) L35 solution. The pH of the water used to prepare the MgSO_4 and L35 solutions had been previously adjusted (H_2SO_4 was used to adjust to acidic pH (1.0, 3.0 and 5.0), and NaOH was used to adjust to alkaline pH (7.0, 9.0 and 11.0)). In a centrifuge tube were weighed 2.00 g of the metal solution ($0.190 \text{ mmol kg}^{-1}$) and 2.00 g of the PAN solution ($0.570 \text{ mmol kg}^{-1}$). The tube was manually stirred for 3 min, centrifuged for 15 min at 3000 rpm, and then allowed to settle for 1 h at $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. The top phase was then collected, appropriately diluted, and the metal concentration in the top phase was determined with a flame atomic absorption spectrometer (FAAS). The extraction percentage (%E) of the metallic ions was calculated by Eq. (3.1).

$$\%E = \frac{(n_{M^{m+}})_{UP}}{(n_{M^{m+}})_T} \times 100 \quad (3.1)$$

where $(n_{M^{m+}})_{UP}$ is the amount (in mol) of metallic ions in the top phase, and $(n_{M^{m+}})_T$ is the total amount of metallic ions in the system.

3.3.5. Influence of the amount of PAN

An ATPS at pH = 3.0 was used to study the influence of the amount of PAN. The procedure for this experiment is similar to what was described in section 2.3,

except that the PAN concentration in the L35 solution varied from 0.190 to 0.950 mmol kg⁻¹.

3.3.6. Influence of the ATPS component nature

To study the influence of the ATPS component nature, a PAN concentration of 0.570 mmol kg⁻¹ and a pH of 3.0 were used. The metal solutions were prepared in a MgSO₄ solution or a (NH₄)₂SO₄ solution depending on the experiment. The subsequent steps were performed according to what was described in section 2.3.

3.3.7. Copper ore concentrate

Leaching occurred after incubation at 25 °C for 8 h with 1.00 g of the copper (Mineração Caraíba - Jaguarari, Bahia, Brazil) in 5.00 mL of HNO₃ (65%) and 10.0 mL of concentrated HClO₄. The obtained leachate was filtered and transferred to a 1.00 L flask filled with deionized water. The concentration of the main metals in the resulting solution was then determined with FAAS.

3.3.8. Copper extraction from the ore leachate

Initially, the pH of the leachate was adjusted to 3.0, resulting in the formation of a precipitate. The precipitate was centrifuged and the concentration of the main metals in the supernatant was determined with a flame atomic absorption spectrometer. The supernatant was used to prepare solutions of L35 and MgSO₄. The PAN solution (14.7 mmol kg⁻¹) was prepared in the L35 solution. In a tube were weighed 3.00 g of the PAN solution and 3.00 g of the MgSO₄ solution. The tube was manually stirred for 3 min, centrifuged for 15 min at 3000 rpm, and then allowed to settle for 1 h at 25.0 ± 0.1 °C. The top phase was collected, appropriately diluted, and the metal concentration in the

top phase was determined with a flame atomic absorption spectrometer.

3.4. Results and Discussion

3.4.1. Influence of the pH on the extraction behavior of metallic ions

The influence of the pH on the extraction behavior of Cu(II), Zn(II), Co(II) and Ni(II) is shown in Fig. 3.1. These experiments were performed with the ATPS formed from L35 + MgSO₄ + H₂O and with a PAN concentration of 0.285 mmol kg⁻¹.

The results showed that all metals are extracted at a minimum efficiency at a pH of 1.0 because of the strong protonation of the PAN molecule at this pH that hinders its complexation with metals. A high pH favors the ionization of PAN (deprotonation of PAN), which facilitates complexation and increases the extraction yield of Zn(II), Co(II) and Ni(II). For Cu(II), the extraction yield initially increases with increasing pH values because of the ionization of PAN [21]; however, for pH values greater than 5.00, the amount of copper in the top phase decreases. This behavior is because of the increased concentration of hydroxyl groups in the mid-pH range and the subsequent formation of hydroxyl-complexes with Cu(II), reducing the amount of Cu(II) that is available to interact with PAN. This effect is less drastic for the other analyzed metals, without affecting the complexation with PAN.

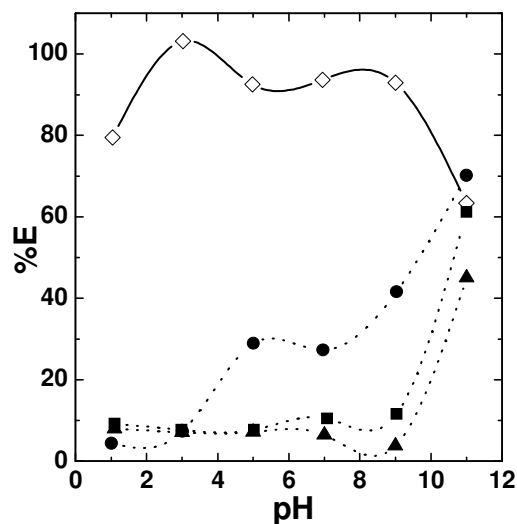


Fig. 3.1. The effect of the pH of the ATPS on the %E of Cu(II) ($\diamond$), Zn(II) ($\bullet$), Co(II) ($\blacksquare$) and Ni(II) ($\blacktriangle$) for the L35 + MgSO₄ + H₂O system with a PAN concentration of 0.285 mmol kg⁻¹.

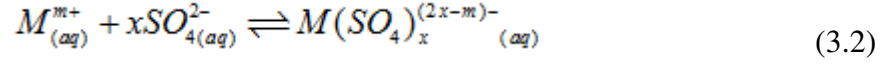
The maximum extraction yields were 103 % for Cu(II) at pH 3.0 and 70.2 %, 61.2 % and 45.0 % for Zn(II), Co(II) and Ni(II), respectively, at pH 12. However, most interestingly, at pH 3.0 Cu(II) was completely extracted to the top phase, whereas the other metals were mostly present in the lower phase (%E $\leq$ 7.69 %). This is very important for separation processes that require the separation of Cu(II) from other metallic ions. Therefore, additional studies were performed at this pH.

3.4.2. Influence of the amount of PAN on the extraction behavior of metallic ions

Figure 3.2 summarizes the %E of the Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) metallic ions added to the L35 + MgSO₄ + H₂O system at pH = 3.0 as a function of the amount of PAN in the top phase.

In the absence of PAN, the metals are mainly concentrated in the bottom phase (Figure 3.2) because there are strong interactions between the sulfate (of the salt in the ATPS that is primarily localized in the bottom phase) and the charged species of the

metals (Eq. 3.2).



$$K_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}^\theta = \frac{\gamma_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}} \cdot [M(SO_4)_x^{(2x-m)-}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]^x} \quad (3.3)$$

In equation 3.3, $K_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}^\theta$ is the standard thermodynamic constant for the formation of the metal-sulfate complex, $\gamma_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}$ is the activity coefficient of the metal-sulfate complex and $\gamma_{M^{m+}}$ and $\gamma_{SO_4^{2-}}$ are the activity coefficients of the metal and the sulfate, respectively. The stability constant depends on the reaction conditions and the electronic structure of the central metal ion. The metal-sulfate complexes are preferentially formed under standard conditions in the following order: Cu $\cong$ Zn $\cong$ Ni $\cong$ Co < Fe [22]. The metal extraction efficiency is inversely proportional to the formation constant of the complex if only the metal-sulfate interaction is considered.

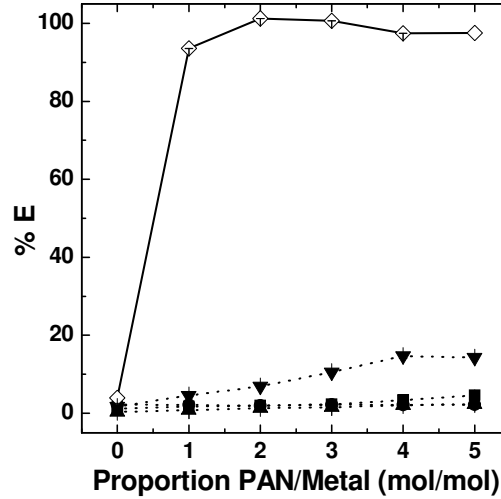


Fig. 3.2. The effect of the amount of PAN added to the ATPS on the %E of Cu(II) ($\diamond$), Zn(II) ($\bullet$), Co(II) ($\blacksquare$), Ni(II) ($\blacktriangle$) and Fe(III) ($\blacktriangledown$) for the L35 + MgSO₄ + H₂O system at pH = 3.00.

In general, the addition of organic molecules as complexants results in much larger ion distribution coefficients, but this addition constrains the application of ATPS because the complexant must be water soluble [23]. However, the copolymer ATPS enables the use of the water-insoluble extractant, PAN, because the phase enriched in macromolecules is highly hydrophobic due to the presence of macromolecular aggregated formed by a hydrophobic core and a hydrophilic shells.

The addition of PAN to the ATPS initiates complex formation between PAN and the metals. Figure 3.2 shows that the addition of PAN results in an increase in %E for all metals. As the complex between PAN and the metal is formed, the complex moves from the bottom phase to the top phase because it has a specific interaction with the copolymer macromolecules. This PAN-metal complex transfer process results in the formation of additional complexes in the bottom phase via equilibrium displacement. This displacement equilibrium drives the formation of complexes when the concentration of PAN is increased, until a saturation point is reached where additional amounts of PAN do not affect the extraction yield. The extraction of copper in this system is extremely efficient ($\%E \approx 100 \%$) compared to the extraction of others metals that largely remain in the bottom phase ($\%E \leq 14.7 \%$).

3.4.3. Influence of the ATPS component nature on the extraction behavior of metallic ions

The results of the influence of the ATPS salt nature on the extraction behavior of Cu(II) is shown in Figure 3.3. These studies were performed with the ATPS formed by $L35 + MgSO_4 + H_2O$ or $L35 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$ and a PAN concentration of $0.285 \text{ mmol kg}^{-1}$ at $pH = 3.0$.

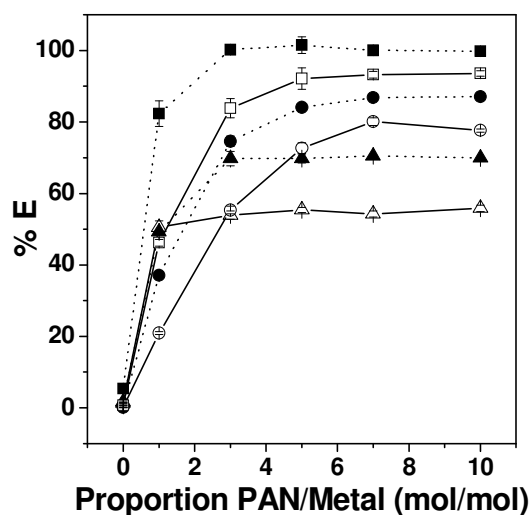


Fig. 3.3. The effect of ATPS-forming electrolytes ((MgSO₄ pH = 3.0 (■), 7.0 (●) or 11.0 (▲)) or (NH₄)₂SO₄ pH = 3.0 (□), 7.0 (○) or 11.0 (△)) on the %E of Cu(II) for different amounts of PAN.

Figure 3.3 shows that the ATPS formed by L35 + MgSO₄ + H₂O is more efficient for the extraction of Cu(II) at all pH values. The complex between Cu(II) and ammonium ($\log K = 4.3$) [22] has a higher formation constant than the complex between Cu(II) and sulfate ($\log K = 2.4$) [22], thus providing the least amount of copper for complexation with PAN.

3.4.4. Influence of others metals on the extraction behavior of copper

Table 3.2 lists the separation factors ($S_{M,N}$) for Cu(II) and other metals present concomitantly in the ATPS (L35 + MgSO₄ + H₂O and a PAN concentration of 0.285 mmol kg⁻¹ at pH = 3.00) in different proportions. The separation factor expresses the efficiency for the separation of two species, M and N , in liquid-liquid extractions [24], and the value of $S_{M,N}$ can be calculated by Equation 3.4:

$$S_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (3.4)$$

where D_M and D_N are the distribution coefficients of species M and N , respectively. The distribution coefficient of any given species is expressed by Equation 3.5:

$$D_M = \frac{\%E}{100 - \%E}. \quad (3.5)$$

$S_{M,N}$ values greater than 10^3 indicate an effective separation between two species.

Table 3.2. Separation factors (S) x 10^3 of copper (Cu) and several metallic ions (Metal).

Proportion (Metal/Cu)	$S_{Cu,Cd}$	$S_{Cu,Fe}$	$S_{Cu,Al}$	$S_{Cu,Mn}$	$S_{Cu,Ni}$	$S_{Cu,Co}$	$S_{Cu,Zn}$
1	1.32	0.323	-	1.60	1.47	0.161	0.481
10	2.56	1.98	3.72	5.27	7.04	12.0	0.872
50	4.14	25.3	2.23	6.10	8.40	27.5	0.979
100	3.41	14.9	3.02	31.8	11.5	2.61	0.482
500	3.10	31.3	19.7	17.2	10.3	-	1.29

The separation factor of copper is high compared to the other analyzed metallic ions; the separation factors are greater than 10^3 for most metal concentrations, even reaching values greater than 10^4 . This system was extremely efficient for the separation of copper from concomitant metals (Fe, Mn, Al, Ni, Co and Zn) present in several different proportions. These contaminants are prevalent in different matrices such as copper ore and electronic scrap.

3.4.5. Copper extraction from the ore leachate

To determine the efficiency of the extraction system, ATPS was used for the separation and purification of copper from a copper ore leachate. The composition of

the metals in the sample was determined (Table 3.3). The sample was leached, the pH was adjusted to 3.0, the metallic ion concentration in the supernatant was quantified ($[\text{Cu}] = 306 \text{ mg kg}^{-1}$ and $[\text{Fe}] = 54.4 \text{ mg kg}^{-1}$) and the supernatant was used as a solvent for the preparation of the ATPS. The concentration of PAN ($14.7 \text{ mmol kg}^{-1}$) was three times greater than the concentration of copper in this system.

Table 3.3. Concentration of predominant metallic ions in the copper concentrate.

Metal	Concentration
Copper	29.7% (m/m)
Iron	12.0% (m/m)
Nickel	$1.03 \cdot 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$
Zinc	326 mg kg^{-1}
Chromium	134 mg kg^{-1}
Cobalt	98.8 mg kg^{-1}

The %E of copper was $(90.4 \pm 1.1) \%$, demonstrating the efficiency of this extraction technique even with highly concentrated metal samples and in the presence of several contaminating metal species. Iron, the main concomitant metal in this system, was predominantly in the bottom phase and had a low %E of $(16.3 \pm 0.5) \%$.

3.5. Conclusions

A new and environmentally friendly ATPS technique was developed for liquid-liquid extraction and purification of Cu(II) from pretreated ores by hydrometallurgical methods. This technique is compatible with the principles of green chemistry and has a good efficiency and economical viability. The ATPS used in this work consisted of L35 + MgSO_4 + H_2O or L35 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O , and PAN was used as the extracting agent. The extraction efficiency of the metal is affected by the pH, the amount of PAN,

the nature of the electrolyte and the presence of metal concomitants. The results showed that all Cu(II) could be extracted to the top phase at pH = 3.00. At this pH, other metals are present mainly in the lower phase ($\%E \leq 7.69$); thus, it is possible to separate Cu(II) at this pH. The addition of PAN to the system results in an increased %E for all metals, and a PAN concentration of 0.285 mmol kg⁻¹ resulted in the complete extraction of Cu(II) to the top phase. The ATPS formed by L35 + MgSO₄ + H₂O showed the highest %E and the highest separation factor values ($S_{Cu,M} = 10^3$ to 10^4) for Cu(II) (compared to other metal concomitants). This system was also used for the extraction of copper from a leached ore concentrate. The %E value of (90.4 ± 1.1) % demonstrated the efficiency of this extraction technique for a highly complex sample with technological applications.

3.6. References

- [1] K. Rotuska, T. Chmielewski, Growing role of solvent extraction in copper ores processing, *Physicochem. Probl. Mineral Pro.* 42 (2008) 29-36.
- [2] S. Agarwal, A.E. Ferreira, S.M.C. Santos, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J.N. Correia, J.M.R. Carvalho, Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using, *Int. J. Miner. Process.* 97 (2010) 85-91.
- [3] S. Mishra, N. Devi, Extraction of Copper (II) from hydrochloric acid solution by Cyanex 921, *Hydrometallurgy* 107 (2011) 29-33.
- [4] C.M. Moreno, J.R. Pérez-Correa, A. Otero, Dynamic modelling of copper solvent extraction mixer-settler units, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1350-1358.

- [5] 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.
- [6] G.D. Rodrigues, M.D.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) 687–693.
- [7] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, *J. Power Sources*, 193 (2009) 908–913.
- [8] P.D. Patricio, 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, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 311-318.
- [9] L.R. de Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D. Ferreira, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, R.M.M. de Carvalho, Phase Compositions of Aqueous Two phase Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1193-1199.
- [10] P.D. Patricio, 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 Equilib.* 305 (2011) 1-8.

[11] L.H. Haraguchi, R.S. Mohamed, W. Loh, P.A. Pessoa-Filho, Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate, *Fluid Phase Equilib.*, 215 (2004) 1-15.

[12] G. Reh, B. Nerli, G. Pico, Isolation of alpha-1-antitrypsin from human plasma by partitioning in aqueous biphasic systems of polyethyleneglycol–phosphate, *J. Chromat. B*, 780 (2002) 389-396.

[13] A.M. Azevedo, A.G. Gomes, P.A.J. Rosa, I.F. Ferreira, A.M.M.O. Pisco, M.R. Aires-Barros, Partitioning of human antibodies in polyethylene glycol-sodium citrate aqueous two-phase system, *Sep. Purif. Technol.*, 65 (2009) 14–21.

[14] V.M. Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64–salt interaction and Othmer–Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 9-15.

[15] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H.M. da Silva, M.D.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.

- [16] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, P.D. Patricio, L.H.M. da Silva, M.D.H. da Silva, Aqueous two-phase systems: a new approach for the determination of p-aminophenol, J. Hazard. Mat. 192 (2011) 292-298.
- [17] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 7623–7629.
- [18] M.D. Hespanhol da Silva, L.H. Mendes da Silva, F.J. Paggioli, J.S. Reis Coimbra, L.A.Minim, Quim. Nova, 29 (2006) 1332-1339.
- [19] L.R. de Lemos, P.D. Patricio, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes (NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and Correlation, Fluid Phase Equilib. 305 (2011) 19-24.
- [20] M.D.H. da Silva, L.H.M. da Silva, J. Amim, R.O. Guimaraes, J.P. Martins, Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixture of Triblock Copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄ or Li₂SO₄ or MgSO₄, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 2260-2264.
- [21] S. Srijaranai, W. Autawaputtanakul, Y. Santaladchaiyakit, T. Khameng, A. Siriraks, R.L. Deming, Use of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as the post column reagent for ion exchange chromatography of heavy metals in metals in environmental samples, Microchem. J. 99 (2011) 152-158.

[22] L. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, First ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, pp 1-37 – 1-43.

[23] R.D. Rogers, A.H. Bond, J.H. Zhang, E.P. Horwitz, New technetium-99m generator technologies utilizing polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems Sep. Sci. Technol. 32 (1997) 867-882.

[24] Y.J. Park, D.J. Fray, Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 259-265.

**Capítulo 4 - Comportamento, mecanismo e aplicação da extração dos íons Ag^+ ,
 Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} em SAB formados por macromoléculas e eletrólitos**

4.1. Resumo

Neste trabalho foi investigado o comportamento de extração/separação de Ag(I), Cu(II), Zn(II) e Fe(III) em sistemas aquosos bifásicos formado por um polímero (PEO1500 + L64) e um eletrólito (Li_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) na presença de um agente extratante (tiocianato ou ditizona). O sistema formado L64 + Li_2SO_4 + H_2O exibiu baixa seletividade, impedindo assim a sua aplicação para a separação entre Ag(I) e os íons Cu(II) e Fe(III). Por isso, foi utilizado o SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O a fim de minimizar a extração de outros íons metálicos através da complexação com o citrato. Foi observado uma maior extração para o íon Ag(I) para o SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (% E = $91,3 \pm 1,8$ %) em relação ao SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (% E = $75,4 \pm 1,7$ %) na proporção $\text{SCN}^-/\text{Ag} = 300$, devido a uma interação eletrostática entre complexo $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$ e o pseudopolication formado. Além disso, observou-se maior eficiência de extração para o sistema PEO1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (% E = $99,9 \pm 1,1$) em relação ao SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (% E = $91,3 \pm 1,8$ %), enquanto os outros íons metálicos concentraram-se preferencialmente na fase inferior (% E < $24,7 \pm 0,9$ %). Este SAB foi aplicado a um lixiviado de pilhas botão obtendo alta extração de Ag(I) para a fase superior (% E = $99,3 \pm 2,0$ %), enquanto o principal íon concomitante (Zn(II)) ficou retido na fase inferior (% E = $6,09 \pm 0,83$ %), resultando em um fator de separação de $2,18 \times 10^3$.

Palavras chave: sistema aquoso bifásico, prata, pilhas botão, método verde

4.2. Introdução

A prata é amplamente utilizada na indústria tecnológica devido a alta condutividade elétrica ($\sigma = 6,29 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$) [1]. Ela é considerada um metal precioso e raramente encontrada na forma metálica, sendo a maior parte obtida como subproduto do refino do cobre e do chumbo [2]. Devido à sua alta demanda as jazidas minerais vem se esgotando, mas o lixo eletrônico contendo este metal cresce a cada dia. Portanto, produzir prata a partir destes resíduos é estratégico tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental [3].

Uma das fontes secundárias de prata são as placas de circuito impresso que contém cerca de 3300 mg kg^{-1} de prata [4]. Outra fonte secundária de prata são os efluentes de instalações de processamento de filmes de raios-X que podem conter um teor de Ag de até 1200 mg L^{-1} [5]. Porém a fonte com maior proporção massa/massa de prata são as pilhas botão do tipo Ag-Zn. Essas pilhas são bastante empregadas na área militar (submarinos, torpedos, mísseis) devido à sua alta densidade de energia e de potência [6-8], em sistemas eletrônicos compactos (relógios e calculadoras) [9] e equipamentos que requerem liberação instantânea de energia (lasers) [8]. Portanto, a quantidade descartada desse material é alta. Dependendo da origem da pilha a composição de prata varia entre 20 a 30 % da sua massa bruta [10-11].

Um processo que vem sendo utilizado para a recuperação de metais, como prata, é o processo hidrometalúrgico [2,12]. Este processo é muitas vezes escolhido pois produz metais com alta pureza (teor > 99 %). O processo hidrometalúrgico é constituído por várias etapas, a mais estratégica é a etapa de separação do metal de interesse dos demais metais concomitantes [13-14]. Uma das maneiras de se realizar esta separação é utilizar a tradicional extração por solvente, que muitas vezes é vantajosa uma vez que podem-se utilizar diferentes solventes e agentes extratores, melhorando a eficiência de

separação. Entretanto o uso de solventes não é recomendado, pois eles podem trazer danos à saúde humana e prejuízos ao meio ambiente. Uma alternativa à utilização da tradicional extração por solvente é substituí-la por sistemas de extração mais limpos que estejam dentro dos princípios da química verde (PQV), como o sistema aquoso bifásico (SAB). O SAB apresenta várias características que os incluem dentro dos PQV tais como: os componentes utilizados podem ser reutilizados, são biodegradáveis, não são tóxicos e nem inflamáveis, além disso o SAB é formado majoritariamente por água. [15]. O SAB tem sido utilizado na separação [14], pré-concentração [16] e purificação [17] de diversos analitos como fenol [16], biomoléculas [18-21], nanopartículas [22], moléculas de corantes [23] e íons [13-14].

O SAB pode ser formado a partir da mistura de uma solução de polímero com uma solução de eletrólito, sob certas condições de temperatura, pressão e concentração [24]. Após a separação de fases o sistema apresenta uma fase superior (FS) normalmente rica em polímero e pobre em eletrólito e, uma fase inferior (FI) rica em eletrólito e pobre em polímero, sendo ambas as fases majoritariamente formadas por água. Esta técnica apresenta vantagens como baixo custo, fácil expansão para a escala industrial e possibilidade de reutilização dos constituintes [25]. Fatores como pH, composição do sistema, natureza do eletrólito formador do SAB, natureza e massa molar do polímero, bem como a temperatura afetam o comportamento de partição de analitos no sistema [24].

Neste trabalho foi investigado o comportamento de extração e, ou separação de prata e seus principais concomitantes Cu(II), Fe(III) e Zn(II), na presença de agentes extratantes (tiocianato ou difeniltiocarbazona) em diferentes SAB (L64 + Li₂SO₄ + H₂O, L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, L64 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O ou PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O) a 298° K. A influência de alguns parâmetros como quantidade de agente

extratante, pH do sistema e natureza do SAB sobre a extração dos metais foi avaliada. O método desenvolvido será aplicado a uma amostra real.

4.3. Experimental

4.3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sem etapa prévia de purificação. As macromoléculas utilizadas foram o copolímero poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), L64, com massa molar média de (M_m) 2900 g mol⁻¹ e o polímero poli(óxido de etileno), PEO1500, com massa molar média de (M_m) 1500 g mol⁻¹. O copolímero L64, o H₂SO₄ e o HNO₃ foram obtidos da Aldrich (Milwaukee, EUA). Os reagentes químicos, Li₂SO₄, citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇), citrato de amônio ((NH₄)₃C₆H₅O₇), NaOH, ZnSO₄, KSCN, CuSO₄, AgNO₃ e FeCl₃ foram obtidos da VETEC (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil). A difenilcarbazona (Ditizona, Dz) foi obtida da MERCK (Darmstadt, Alemanha) e o polímero PEO1500 foi obtido da Synth (São Paulo, Brasil).

4.3.2. Equipamentos

Em todos os experimentos foi utilizada água deionizada ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida por um deionizador de água Milli-Q II (Millipore Corporation). As medidas de pH foram realizadas usando um eletrodo de vidro combinado com o pHmetro digital da (Wissenschaftlich–Technische Werkstätten, pH 330i/SET). Os experimentos foram realizados em uma balança analítica (Shimadzu, AY 220) com uma incerteza de $\pm 0.0001 \text{ g}$ e, o controle de temperatura dos SAB foi realizado com um banho termostático (Microquímica, MQBTC 99-20) a $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$. Uma centrifuga (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 11R) foi usada nos experimentos para acelerar a separação de fases. A concentração dos metais foi determinada com um espectrômetro

de absorção atômica com chama (VARIAN, AA240). As condições instrumentais para medidas de EAAC estão representadas na Tabela 4.1.

Table 4.1. Condições instrumentais para medidas no EAAC.

Element	Wavelength (nm)	Applied Current (mA)	Spectral Resolution (nm)	Flame Composition Air/C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)
Cu	324.8	4.0	0.5	3.50/1.50
Zn	213.9	5.0	1.0	3.50/1.50
Fe	248.3	5.0	0.2	3.50/1.50
Ag	328.1	4.0	0.5	3.50/1.50

4.3.3. Composição dos SAB

A Tabela 4.2 mostra as composições dos SAB utilizados na investigação do comportamento de extração dos metais.

Tabela 4.2. Composição das fases superior e inferior dos SAB

SAB	Fase Superior		Fase Inferior		Ref.
	Polímero	Eletrólito	Polímero	Eletrólito %	
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	(m/m)	
L64+Li ₂ SO ₄	32,08	4,14	1,12	8,48	26
L64+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	33,17	20,18	0,14	37,82	27
L64+(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	37,15	3,47	1,28	10,66	27
PEO1500+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	32,31	4,39	0,46	22,29	

As soluções estoques de polímero ou de eletrólito são preparadas em uma concentração adequada, de tal forma que a composição final do sistema seja a representada na Tabela 4.1.

4.3.4. Estudo de extração dos íons metálicos no SAB

A extração de cada íon metálico (Ag(I), Cu(II), Fe(III) ou Zn(II)) no SAB foi realizada em uma concentração igual a 0,0309 mmol kg⁻¹. Para isso, foi preparada uma solução do íon metálico (0,0618 mmol kg⁻¹) utilizando-se como solvente a solução estoque do eletrólito (Li₂SO₄, (NH₄)₃C₆H₅O₇ ou Na₃C₆H₅O₇) formador do SAB. Além disso, foi preparada uma solução do extratante SCN⁻ (0,618; 3,01; 6,19; 18,6 ou 30,9 mmol kg⁻¹) ou Dz (0,0618; 0,186; 0,301; 0,433 ou 0,619 mmol kg⁻¹) utilizando como solvente a solução estoque da macromolécula (L64 ou PEO1500). O pH das soluções estoques de polímero e de eletrólito foi regulado previamente, utilizando H₂SO₄ ou NaOH. Em um tubo de centrifuga foi pesado 2,00 g da solução de metal e 2,00 g da solução de extratante. Os tubos foram agitados por 3 min, centrifugados por 10 min a 20257 x g, e deixados em repouso por 10 min em um banho termostático a (25.0 ± 0.1) °C. Em seguida, foi recolhida uma alíquota das fases, esta foi diluída adequadamente, e a quantidade de cada íon metálico foi obtida através da espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC). As curvas analíticas foram preparadas com as mesmas concentrações de polímero e/ou eletrólito que as amostras diluídas. A porcentagem de extração (% E) de cada metal foi calculada pela equação 4.5.

$$\%E = \frac{(n_{M^{m+}})_{FS}}{(n_{M^{m+}})_T} \times 100 \quad (4.5)$$

onde $(n_{M^{m+}})_{FS}$ é a quantidade de complexo do íon metálico na fase superior (em mol), e

$(n_{M^{m+}})_T$ é o total de substância do íon metálico presente no sistema.

4.3.5. Lixiviação da amostra de pilhas botão

Foram utilizadas seis pilhas do tipo botão Ag-Zn de diversas marcas perfazendo uma massa total de 2,9481 g. O interior das pilhas foi retirado (1,5606 g) e transferido para um béquer. Adicionou-se 5,0 mL de HNO_3 10 mol L^{-1} para cada grama de amostra. O béquer foi aquecido em chapa de aquecimento à temperatura de 100° C por 8 hs. Após este período filtrou-se a mistura e o filtrado foi diluído a 100 mL com água. A composição desta solução foi determinada por EAAC. Para facilitar o entendimento esta solução será denominada “lixiviado”.

4.3.6. Influência da diluição do lixiviado sobre o processo de extração

Primeiramente diluiu-se o lixiviado 2, 5, 10, 25, 50 e 100 vezes com água deionizada. Em seguida pesou-se em um tubo de centrífuga 1,60 g da solução estoque de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 32.77 %(m/m), 2,00 g da solução estoque de extratante em PEO1500 33,35 % m/m e 0,4 g do lixiviado previamente diluído. Os tubos foram agitados por 3 min, centrifugados por 10 min a 20257 $\times$ g, e deixados em repouso por 10 min em um banho termostático à (25.0 ± 0.1) °C. Em seguida, foi recolhida uma alíquota das fases, diluída adequadamente, e a concentração de cada íon metálico foi obtida através da EAAC.

4.4. Resultados e discussão

O uso de extratantes hidrofóbicos era um fator limitante à aplicação de SAB para extração de metais, pois como as fases eram ricas em água e, portanto, hidrofílicas, estes compostos hidrofóbicos eram insolúveis em ambas as fases do SAB. Em 2008 Rodrigues et al [28], utilizando um SAB formado pelo copolímero L35 e sulfato de sódio, demonstraram a possibilidade do uso de um extratante hidrofóbico, 1-nitroso-2-

naftol, para extração de metais. A solubilidade deste composto hidrofóbico foi possível porque em certas condições termodinâmicas as macromoléculas do copolímero tribloco encontram-se agregadas formando nanoestruturas, cujo núcleo é formado por segmentos poli(óxido de propileno), PPO, hidrofóbicos e a coroa por unidades PEO hidrofílicas. Objetivando verificar a generalidade desta abordagem realizou-se estudos utilizando um extratante hidrofóbico diferente, difeniltiocarbazona (Dz), em um SAB formado também por um copolímero tribloco de estrutura distinta à do L35. Nos estudos de extração da prata por Dz foram utilizados SAB formados pelo copolímero tribloco L64 que é maior e mais hidrofóbico do que o copolímero L35.

4.4.1. Estudo da influência do pH e da natureza do eletrólito formador do SAB sobre o comportamento de extração

As Figuras 4.1 e 4.2 representam o comportamento de extração do íon prata no SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O na presença dos extratantes SCN^- e Dz, respectivamente, variando o pH e a quantidade de extratante. Observando as figuras nota-se que na ausência do extratante já se obtêm extrações de Ag acima do valor de porcentagem de extração (%E) normalmente encontrado para outros metais nestes SAB, como representado na tabela 4.3.

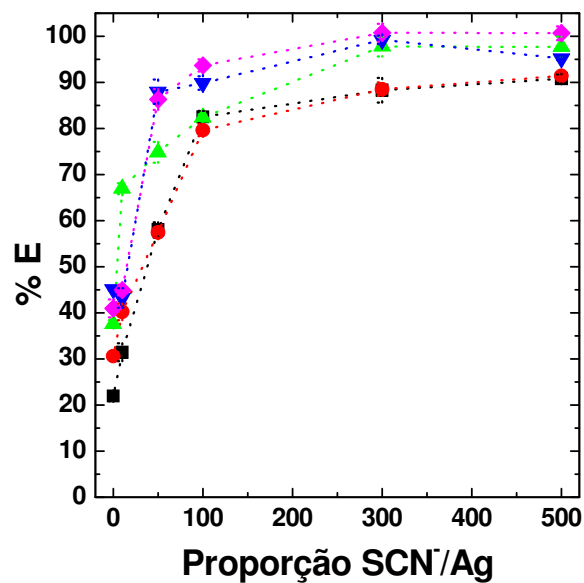


Figura 4.1. Efeito do pH na extração de prata no sistema $\text{L64} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ utilizando extratante SCN^- , em pH 1 (■), pH 3 (●), pH 6 (▲), pH 9 (▼) e pH 12 (◆).

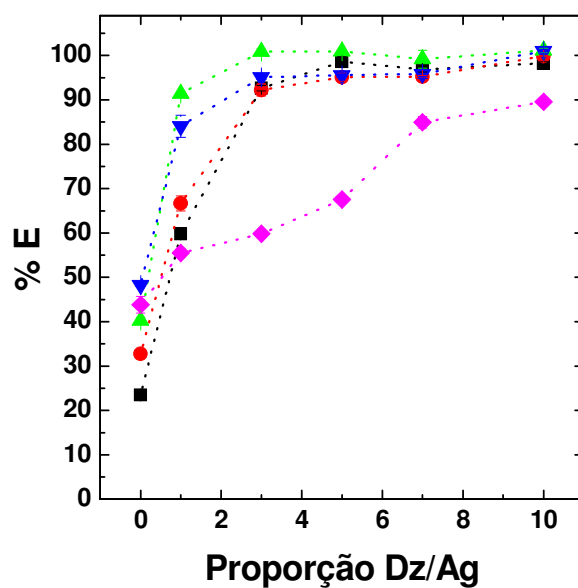
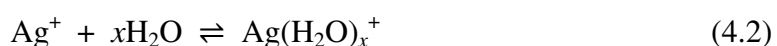
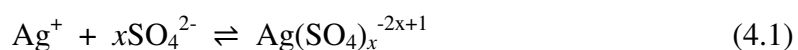


Figura 4.2. Efeito do pH na extração de prata no sistema $\text{L64} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ utilizando extratante Ditizona, em pH 1 (■), pH 3 (●), pH 6 (▲), pH 9 (▼) e pH 12 (◆).

Tabela 4.3. Porcentagem de extração de Co, Cd, Ni e Ag no sistema L64 + Li₂SO₄ + H₂O em diversos valores de pH na ausência de agente extratante.

Metais	Porcentagem de extração / %				
	pH 1	pH 3	pH 6	pH 9	pH 12
Co	16,1	8,85	11,1	15,3	20,3
Cd	5,57	2,30	4,09	2,11	-
Ni	20,2	13,2	17,4	14,2	13,6
Ag	23,5	32,7	40,3	48,3	43,8

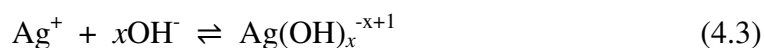
Observa-se que sem a presença do extratante a extração aumenta com o incremento do pH. A transferência do íon metálico é determinada pelas interações das espécies químicas de Ag formadas no meio reacional com os diferentes componentes das fases superior e inferior. Em condições de pH ácido, o Ag⁺ complexa-se com a água e com os ânions sulfato provenientes do sal formador do sistema (Li₂SO₄). Estes equilíbrios estão representados nas equações 4.1 e 4.2.



A extração em pH ácido pode dever-se à formação das espécies Ag₂SO₄ que por ser um par iônico neutro interagiria preferencialmente com a região hidrofóbica da micela do copolímero tribloco L64, particionando preferencialmente para a fase superior. Outro mecanismo possível para explicar a extração do íon Ag⁺ é a consideração que mesmo no processo de segregação entre o copolímero e o Li₂SO₄ (separação de fase), verifica-se que na fase superior existe uma quantidade mínima do eletrólito, demonstrando assim a existência de uma interação mínima entre sulfato de lítio e a macromolécula. Da Silva e Loh [29] demonstraram por medidas

microcalorimétricas a existência da interação entre diferentes sais de sulfatos e as cadeias de poli(óxido de etileno), (EO), sendo essas interações intermediadas pelo cátion do sal. Assim os autores propuseram que existe um pseudopolieletrólito formado pela interação de segmentos EO com os respectivos cátions do sal formador do SAB. Acredita-se assim que a presença dos íons Ag^+ poderia levar à troca iônica com os íons Li^+ adsorvidos na cadeia hidrofílica do L64 promovendo assim a extração do Ag(I) .

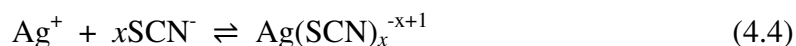
Com o aumento do pH, e sem a presença do extratante, o incremento nos valores da %E pode ser atribuído à formação de uma nova espécie química entre os íons OH^- e Ag^+ , como representado na equação 4.3.



As espécies neutras formadas são extraídas para o núcleo micelar do copolímero L64, pois são mais hidrofóbicas, enquanto as espécies carregadas negativamente interagem com o pseudopolicátion formado pela interação entre o Li^+ e os segmentos EO do copolímero L64.

Com a adição do extratante SCN^- ou Dz, há um incremento na quantidade de prata extraída, como pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2. Este comportamento de extração do íon Ag^+ pode ser atribuído à interação entre os complexantes e o íon metálico formando novas espécies químicas que interagem preferencialmente com a macromolécula.

Especificamente para o extratante SCN^- , com o aumento de sua concentração ocorre o deslocamento do equilíbrio químico (equação 4.4) no sentido de formação das espécies $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$.



Apesar da concentração muito inferior dos ânions SCN^- comparados com os ânions SO_4^{2-} , a extração dos íons Ag^+ ocorre, pois à medida que o complexo metálico

$(\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1})$ é formado, estas espécies interagem preferencialmente com o copolímero L64 deslocando-se para a fase superior do sistema. Isto provoca o desequilíbrio do processo termodinâmico expresso na equação 4.4 levando o sistema à formação de mais espécies $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$, que por sua vez será novamente transferido para a fase superior. Conclui-se assim que extração da Ag^+ para a fase superior é devida a uma interação específica entre o complexo $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$ com os segmentos EO do copolímero.

Interessantemente, a razão mínima SCN^-/Ag necessária para completa extração de Ag^+ é fortemente influenciada pelo pH. Em valores de pH igual a 6,0, 9,0 e 12 a proporção $\text{SCN}^-/\text{Ag} = 300$ foi suficiente para promover a extração eficiente dos íons Ag^+ (pH = 12 (%E = 101 ± 2 %), pH = 9,0 (%E = $99,2 \pm 0,9$ %) e pH = 6,0 (%E = $97,8 \pm 2,1$ %)). Para os menores valores de pH mesmo aumentando a proporção SCN^-/Ag para 500 a prata não é totalmente extraída para a fase superior (pH = 3,0 (%E = $91,4 \pm 0,7$ %), pH = 1,0 (%E = $90,8 \pm 0,9$ %)). Esta dependência da razão SCN^-/Ag necessária para extração eficiente dos íons Ag^+ , em relação ao pH pode ser explicada considerando a influência da concentração hidrogeniônica na constante de formação das espécies $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$. Com o aumento do pH ocorre o aumento da constante de formação do complexo $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$. Além dessa influência do pH sobre a constante de formação, o aumento da concentração de íons OH^- favorece a formação da espécie $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ que particiona favoravelmente para a fase superior diminuindo assim a quantidade de SCN^- necessária para extrair o restante de prata.

Na Figura 4.2, na razão $\text{Dz}/\text{Ag} = 1$, observa-se que o aumento na extração do íon Ag^+ ocorre com o incremento no pH, passando pelo valor máximo em pH = 6,0, e tendo a menor extração em pH = 12. (pH = 1,0, %E = $59,8 \pm 1,3$ %; pH = 3,0, %E = $66,7 \pm$

1,7) %; pH = 6,0, %E = $(91,4 \pm 0,3)$ %, pH = 9,0 %E = $(84,1 \pm 2,5)$ % e pH = 12, %E = $(55,5 \pm 1,0)$ %.

Em valores de pH ácidos ou básicos moléculas Dz encontram-se carregadas positivamente ou negativamente [30] diminuindo a sua partição para a fase superior do SAB, além de alterar a estrutura do complexante, reduzindo assim, a formação do complexo Ag-Dz. Em pH = 6,0 a estrutura predominante está na forma enólica que é capaz de complexar eficientemente com os íons Ag^+ . O complexo formado é hidrofóbico sendo, portanto extraído para o interior das micelas que se encontram concentradas na fase superior do SAB. A %E = 100 % é obtida para o pH = 6,0 em valores da razão Dz/Ag ≈ 3 , enquanto é conhecido que complexo Ag-Dz ocorre na razão Dz/Ag = 1. Esta necessidade de uma maior quantidade de Dz para a extração completa da prata deve-se à partição não total da Dz para a fase superior do SAB, além do equilíbrio do íon Ag^+ com outras espécies, como o sulfato, presentes em alta concentração na fase inferior do sistema.

O sistema formado L64 + Li_2SO_4 + H_2O exibiu um alto valor de extração para os íons Cu^{2+} e Fe^{3+} , presentes concomitantemente em diversas matrizes com a prata, impedindo assim a sua aplicação para a separação entre Ag+ os íons Cu^{2+} e Fe^{3+}

Dados da literatura mostram que a natureza do eletrólito influencia o processo de extração de íons metálicos quando na presença de extratantes [14]. Assim, utilizou-se um sistema formado por $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e avaliou-se o efeito no comportamento de transferência do íon Ag^+ da fase inferior para a fase superior. A Figura 4.3 apresenta o comportamento de extração do íon Ag^+ no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O na presença do extratante SCN^- , variando o pH e a quantidade de extratante.

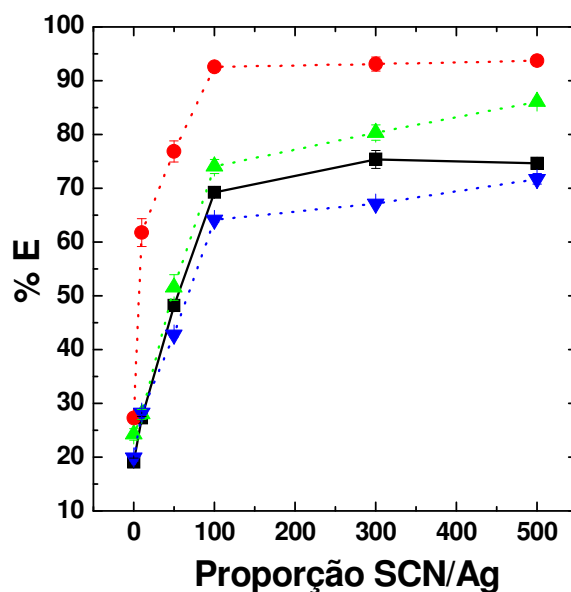
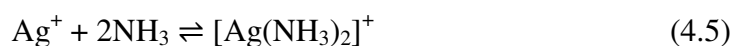


Figura 4.3. Efeito do pH na extração de prata no sistema L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ utilizando extratante SCN^- , em pH 1 (■), pH 3 (●), pH 6 (▲), e pH 12 (▼).

Neste sistema o pH não tem efeito pronunciado na %E do íon Ag^+ quando na ausência de extratante, pois a quantidade extraída de Ag^+ para os valores de pH estudados são próximos. Essa pouca influência do pH provavelmente ocorre devido a formação do tampão ácido cítrico/citrato que impede a variação da concentração hidrogeniônica reduzindo assim o efeito do pH sobre o comportamento de partição.

Com o aumento da concentração de SCN^- aumenta-se a eficiência da extração do íon Ag^+ na seguinte ordem crescente dos valores de %E: pH = 12 < pH = 1,0 < pH = 6,0 < pH = 3,0. A menor extração em pH = 12 deve-se à formação de NH_3 que ocorre a partir da hidrólise do cátion NH_4^+ que complexa com o íon Ag^+ segundo a equação 4.5.



Este aminocomplexo de prata positivo ($\log K = 3.8$) [31] particiona

preferencialmente para a fase inferior, devido a repulsão eletrostática com o pseudopolication presente na fase superior, diminuindo assim a extração do íon Ag^+ . Para o $\text{pH} = 1,0$ a redução na %E do íon Ag^+ é devido à diminuição no valor da constante de formação do complexo de prata com tiocianato causada pela diminuição do pH . Já para o $\text{pH} = 6,0$, apesar de aumentar a constante de formação do complexo entre o íon Ag^+ com SCN^- , neste pH ocorre a ionização dos grupos carboxílicos do citrato fazendo com que ocorra a competição destes ânions orgânicos com íons SCN^- pela complexação dos cátions Ag^+ , reduzindo assim a extração para a fase superior. A máxima extração ocorre em $\text{pH} = 3,0$ porque nesta concentração hidrogeniônica todos os grupos carboxílicos do citrato estão protonados impossibilitando a complexação deste ânion orgânico com os íons Ag^+ e neste pH é máxima a complexação do íon Ag^+ .

A figura 4.4 apresenta o comportamento de extração do íon Ag^+ no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ na presença do extratante Dz, variando o pH e a quantidade de extratante.

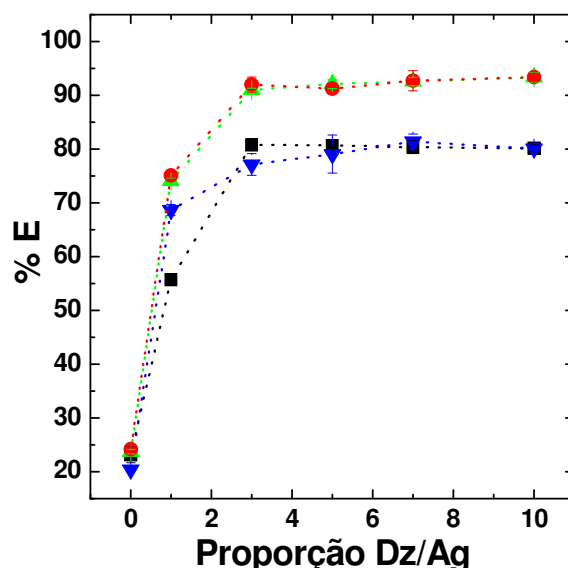


Figura 4.4. Efeito do pH na extração de prata no sistema L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ utilizando extratante Dz, em $\text{pH} 1$ (■), $\text{pH} 3$ (●), $\text{pH} 6$ (▲), e $\text{pH} 12$ (▼).

Os resultados de extração do íon Ag^+ no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ exibem curvas de extração semelhantes às apresentadas para SAB L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, nas quais observa-se que para baixos valores de proporção $\text{Dz}/\text{Ag} \approx 1$, os menores valores de %E para $\text{pH} = 1,0$ e $\text{pH} = 12$. Interessantemente para o SAB contendo citrato de amônio, figura 4.4, o comportamento de extração do íon prata nos $\text{pH} = 3,0$ e $\text{pH} = 6,0$ foi igual. Este fato pode ser explicado considerando que a partição da prata é um balanço delicado entre a complexação deste íon pelo Dz que tende a levá-lo para a FS e sua interação com o citrato que tende a manter o íon Ag^+ na FI. Esperar-se-ia que no $\text{pH} = 6,0$ a extração seria maior que no $\text{pH} = 3,0$, pois no maior pH, devido à ausência de cargas positivas na Dz, seria melhor a complexação com o íon Ag^+ . Entretanto, no $\text{pH} = 6,0$ também ocorre a ionização do citrato melhorando a eficiência da complexação deste ânion orgânico com os íons Ag^+ . Estes dois efeitos do aumento do pH, provavelmente se cancelaram fazendo com que o comportamento de extração em $\text{pH} = 6,0$ e $\text{pH} = 3,0$ fossem iguais.

Para determinar-se a contribuição da natureza do cátion para o efeito global do eletrólito sobre a %E realizou-se experimentos em $\text{pH} = 1,0$ para comparar o comportamento de extração em um SAB formado por citrato de sódio ou citrato de amônio. A Figura 4.5 apresenta o comportamento de extração do íon Ag^+ no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ e SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ na presença dos extratantes SCN^- e Dz, em $\text{pH} = 1,0$, variando a quantidade de extratante.

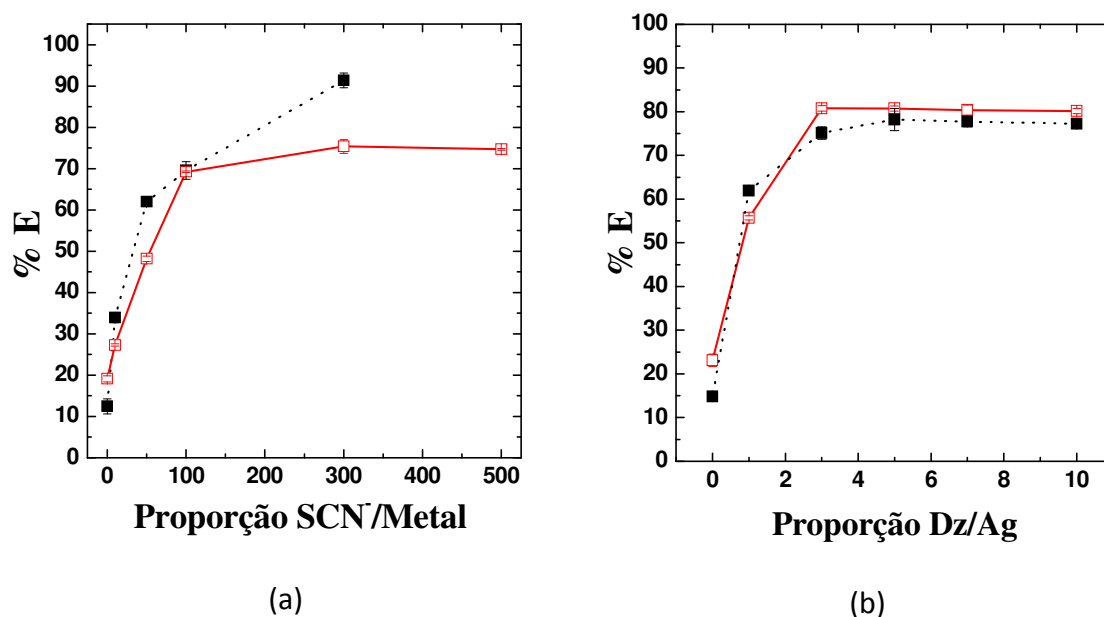


Figura 4.5. Efeito do cátion formador do SAB sobre a porcentagem %E de Ag^+ em pH = 1,0. SAB: L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (■) e L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (□) com diferentes quantidades de (a) SCN^- e (b) Dz.

Com aumento na proporção SCN^-/Ag há uma maior %E para o SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ em relação ao SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Com o incremento na quantidade de SCN^- no meio reacional ocorre o deslocamento no equilíbrio do processo termodinâmico representado na equação 4.4 na direção de formação de espécies $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$ com uma quantidade maior de cargas negativas. Estes ânions complexos de SCN^- com Ag^+ carregados negativamente interagirão mais favoravelmente com as espécies macromoleculares carregadas mais positivamente. No processo de formação do pseudopolieletrólito, o cátion Na^+ interage mais fortemente com os segmentos EO da macromolécula do que o cátion NH_4^+ , necessitando de maior quantidade de íons Na^+ adsorvidas para saturar energeticamente a cadeia do copolímero. Por isso SAB formado por sais de sódio tem o pseudopolieletrólito mais carregado positivamente do que o pseudopolieletrólito formado por sais de amônio. Desta forma a melhor extração dos complexos Ag-SCN carregados negativamente deve-se à melhor

interação eletrostática atrativa entre estes complexos aniônicos e os macrocátions presentes na FS do SAB. Como para o complexo Ag-Dz não houve efeito do cátion formador do SAB, infere-se que este complexo não possui carga, não sendo assim afetado por interações eletrostáticas diferentes causadas pelos dois tipos de pseudopolicátion.

4.4.2. Estudo da influência da natureza do polímero formador do SAB sobre o comportamento de extração

A hidrofobicidade da macromolécula é um fator determinante para a transferência de espécies da fase inferior para a fase superior do SAB. Por isso foi realizado um estudo para comparar o comportamento de extração da prata em um SAB formado por L64 ou por PEO1500. A figura 4.6 apresenta o comportamento de extração do íon Ag^+ no SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O e no SAB PEO1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O na presença de SCN^- , em $\text{pH} = 1,0$, variando a quantidade de extratante.

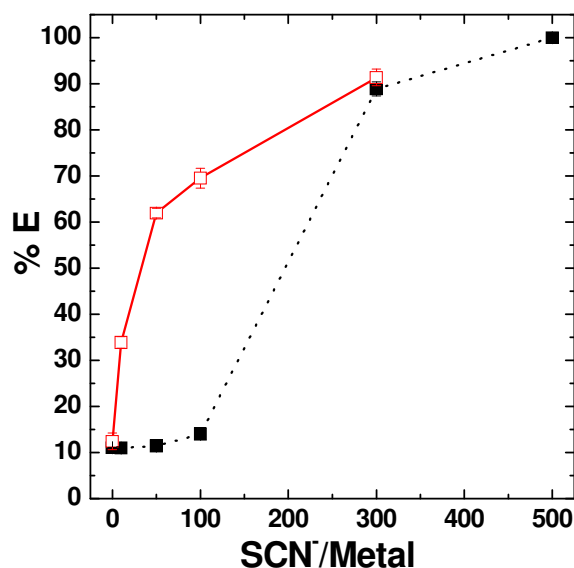


Figura 4.6. Efeito do polímero na extração de Ag^+ no SAB PEO1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (■) e no SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (□), utilizando extratante SCN^- em $\text{pH} = 1$

Nota-se que em proporções menores de SCN^-/Ag , o SAB $\text{L64} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ extrai mais eficientemente a prata para a fase superior. Em concentrações menores de SCN^- forma-se preferencialmente o par iônico AgSCN insolúvel em água, que interage preferencialmente com o interior hidrofóbico das micelas presentes na fase superior de sistemas formados por copolímero (L64). O SAB formado por PEO1500 é incapaz de extrair estas espécies, já que as macromoléculas deste polímero não são capazes de agregar, formando nanodomínios hidrofóbicos. Foi esta incapacidade que impossibilitou o uso da Dz como extratante nos SAB formados por PEO1500.

Com o aumento da concentração de SCN^- no SAB há a formação das espécies $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$ carregadas negativamente, como explicado na seção 4.4.1. Como essas espécies interagem com o pseudopolieletrólito formado pela adsorção do sódio nos segmentos EO dos copolímeros L64 ou do PEO1500, e como o número de unidades EO é maior no PEO1500 do que no copolímero L64 a densidade de cargas positivas no polímero é maior do que no copolímero fazendo com que aumente a interação do complexo de prata com o PEO1500, particionando mais as espécies $\text{Ag}(\text{SCN})_x^{-x+1}$ para a fase superior do SAB $\text{PEO1500} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. No SAB $\text{PEO1500} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ atinge-se uma $\%E = (99,9 \pm 1,1) \%$ na proporção $\text{SCN}^-/\text{Ag} = 500$. Essa proporção não foi estudada para o SAB $\text{L64} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ devido a instabilidade termodinâmica do SAB formado.

4.4.3. Estudo do comportamento de extração dos concomitantes

A prata está presente com outros concomitantes metálicos em diversas matrizes complexas. Por isso é importante estudar o comportamento de extração de outros metais, como cobre e ferro. A figura 4.7 apresenta o comportamento de extração do íon

Cu^{2+} e Fe^{3+} no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O na presença de diferentes quantidades do extratante Dz, em diferentes valores de pH.

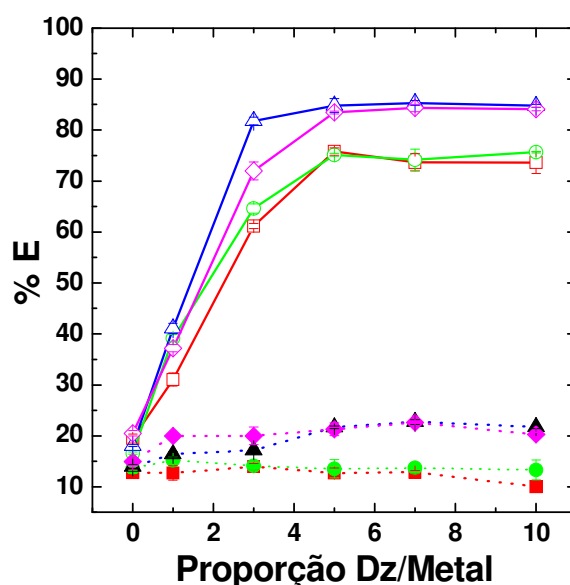


Figura 4.7. Efeito do pH no comportamento de extração de íons metálicos no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O em pH = 1,0 (Cu^{2+} (□) e Fe^{3+} (■)), pH = 3,0 (Cu^{2+} (◇) e Fe^{3+} (◆)), pH = 6,0 (Cu^{2+} (△) e Fe^{3+} (▲)) e em pH = 12 (Cu^{2+} (○) e Fe^{3+} (●)), na presença do complexante Dz.

Pode-se notar neste estudo, que o íon Cu^{2+} é extraído preferencialmente para a FS do SAB e, além disso, em valores de pH = 3,0, %E = $(84,8 \pm 0,3)$ % e pH = 6,0, %E = $(84,1 \pm 0,3)$ % a extração deste íon é máxima, enquanto nos valores de pH = 12, %E = $(75,6 \pm 0,2)$ % e pH = 1,0, %E = $(73,6 \pm 2,2)$ % a extração é diminuída. Este comportamento de extração foi observado para o íon Ag^+ neste mesmo SAB, quando se utilizou Dz como extratante. Este fato impossibilita a separação de prata do cobre utilizando este processo de extração nas mesmas condições termodinâmicas. Já o íon Fe^{3+} concentra-se preferencialmente na FI (pH = 1,0, %E = $(10,0 \pm 0,8)$ %, pH = 3, %E = $21,7 \pm 0,3$ %, pH = 5, %E = $20,3 \pm 0,4$ % e pH = 12, %E = $(13,3 \pm 1,9)$ % do SAB, sendo que o efeito do pH é semelhante ao observado para o íon Cu^{2+} .

Visando melhorar a separação entre o Ag^+ e os íons metálicos, estudou-se a influência do cátion formador do SAB no comportamento de extração de Cu^{2+} e Fe^{3+} . A Figura 4.8 representa o comportamento de extração de Cu^{2+} e Fe^{3+} nos SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ e L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ em diferentes quantidades de Dz.

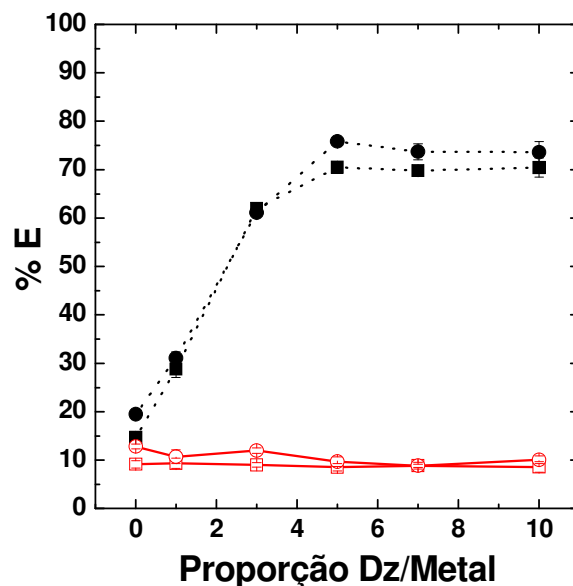


Figura 4.8. Efeito do cátion formador do SAB na extração de Cu(II) e Fe(III) em pH = 1 utilizando Dz. (L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ Cu^{2+} (●) e Fe^{3+} (○)) e (L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ Cu^{2+} (■) e Fe^{3+} (□))

Nota-se que o efeito do cátion é mínimo no comportamento de extração de Cu^{2+} ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, %E = $(70,4 \pm 2,0)$ % e $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, %E = $(73,6 \pm 2,2)$ %) e Fe^{3+} ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, %E = $(8,46 \pm 1,10)$ % e $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, %E = $(10,0 \pm 0,8)$ %). Como foi dito anteriormente, infere-se que o complexo Dz-Metal não possui carga, não sendo assim afetado por interações eletrostáticas diferentes causadas pelos dois tipos de pseudopolicátion.

Na impossibilidade de separar Cu^{2+} e Ag^+ utilizando como agente extrator a Dz resolveu-se investigar a possibilidade de separação entre esses dois íons utilizando como extrator o SCN^- . A Figura 4.9 mostra o comportamento de extração dos íons Cu^{2+}

e Fe^{3+} nos SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O em diferentes quantidades de SCN^- , variando o pH.

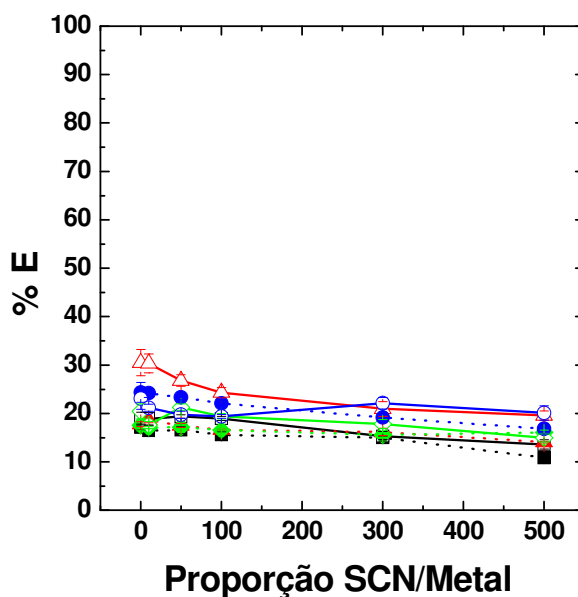


Figura 4.9. Efeito do pH na extração dos íons metálicos no SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O utilizando diferentes quantidades SCN^- pH = 1 (%E (Cu(■) e Fe(□)), pH = 3 (%E (Cu(●) e Fe(○)), pH = 6 (%E (Cu(▲) e Fe(△)) e pH = 12 (%E (Cu(◆) e Fe(◇)))

Os dois metais estudados concentraram-se preferencialmente na FI do SAB, independente do valor do pH. Esse resultado é interessante, já que há uma potencial aplicação deste sistema na separação de Ag^+ dos íons metálicos estudados.

No intuito de melhorar esta separação foi realizado o estudo do efeito do cátion formador do sistema no comportamento de extração de Cu^{2+} e Fe^{3+} na presença de SCN^- . A Figura 4.10 representa o comportamento de extração de Cu^{2+} e Fe^{3+} nos SAB L64 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O e L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O em diferentes quantidades de SCN^- .

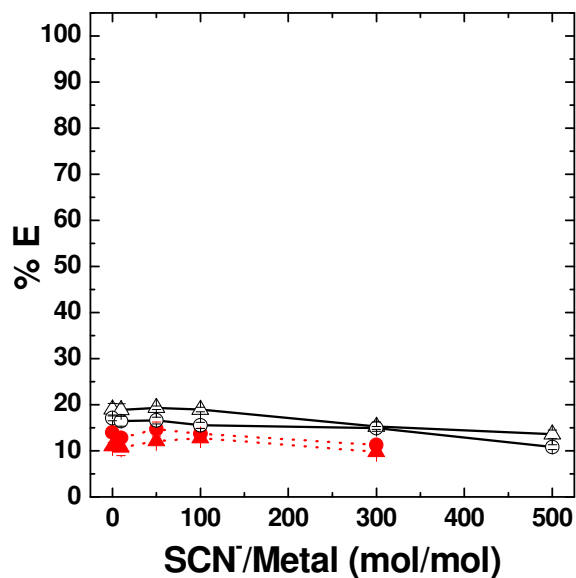


Figura 4.10. Efeito do cátion formado do SAB na extração de Cu(II) e Fe(III) no sistema L64 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O Cu(II) (○), Fe(III) (Δ)) e L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O Cu(II) (●), Fe(III) (▲)) em pH =1 em diferentes concentrações de SCN⁻.

O SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O apresenta valores de %E menores para o Cu²⁺ e Fe³⁺ ao longo da curva de extração. Na proporção SCN⁻/Metal = 300, o Ag(I) apresenta %E maior para este SAB (%E = (91,3 ± 1,8) %), do que para o SAB L64 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O (%E = (75,3 ± 1,7) %) (Figura 4.5), além disso, pode-se notar na Figura 4.10 que nesta mesma condição a %E de Cu²⁺ e Fe³⁺ é menor no SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O do que no SAB L64 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O. Assim pode-se que concluir que neste SAB e na proporção SCN⁻/Metal = 300 obtém-se a melhor separação do íon Ag⁺ dos concomitantes Cu²⁺ e Fe³⁺.

Visando melhorar ainda mais a separação entre estes íons foi realizado um estudo do efeito da hidrofobicidade da macromolécula no comportamento de extração dos íons Cu²⁺ e Fe³⁺. A Figura 4.11 apresenta o comportamento de extração de Cu²⁺ e Fe³⁺ nos SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O e PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O em diferentes quantidades de SCN⁻.

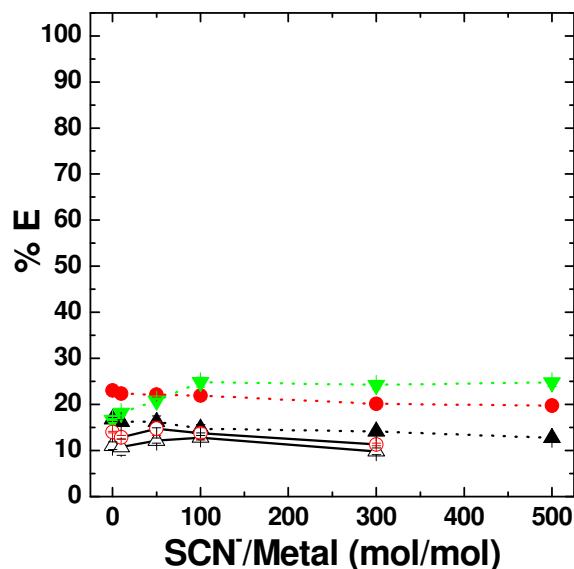


Figura 4.11. Efeito da hidrofobicidade do polímero no comportamento de extração de Cu(II), Fe(III) e Zn(II) no sistema PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O Cu(II) (●), Fe(III) (▲), Zn(II) (▼) ou L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O Cu(II) (○), Fe(III) (Δ)) utilizando extratante SCN⁻ em pH = 1.

Independente da natureza da macromolécula a concentração dos íons Cu²⁺ e Fe³⁺ foi maior na FI do SAB, porém o sistema PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O apresentou valores de %E maior para o íons estudados do que SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O. Apesar deste aumento na %E do Cu²⁺ e Fe³⁺ ainda é o SAB formado por PEO1500 que melhor separa os íons Ag⁺ dos demais, porque na proporção SCN⁻/Metal = 500 o ganho no aumento da %E do Ag⁺, %E = (99,9 ± 1,1) %, neste sistema (Figura 4.6), compensa o aumento da extração de Cu²⁺ e Fe³⁺, portanto, aumentando a eficiência de separação (Tabela 4.4).

Um parâmetro muito utilizado para expressar a eficiência de separação entre duas espécies, como por exemplo, Ag e Zn, em uma extração líquido-líquido [32], é o fator de separação (S_{Ag,Zn}); que pode ser calculado pela equação 4.6.

$$S_{Ag,Zn} = \frac{D_{Ag}}{D_{Zn}} \quad (4.6)$$

onde D_{Ag} e D_{Zn} são os coeficientes de distribuição das espécies Ag e Zn, respectivamente. O coeficiente de distribuição para um metal pode expresso pela equação 4.7.

$$D_M = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (4.7)$$

Os cálculos para a separação do Ag^+ em relação aos íons Cu, Fe e Zn para sistema PEO1500 + $Na_3C_6H_5O_7$ + H_2O estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Fatores de separação entre Ag^+ e os íons metálicos Cu^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} nos SAB PEO1500 + $Na_3C_6H_5O_7$ + H_2O e L64 + $Na_3C_6H_5O_7$ + H_2O

Proporção	PEO1500	L64	PEO1500	L64	PEO1500
SCN ⁻ /Metal	$S_{Ag,Cu}$	$S_{Ag,Cu}$	$S_{Ag,Fe}$	$S_{Ag,Fe}$	$S_{Ag,Fe}$
0	0,416	1,15	0,620	0,873	0,624
10	0,430	4,28	0,638	3,483	0,556
50	0,454	11,8	0,667	9,43	0,492
100	0,582	15,6	0,943	14,3	0,494
300	31,7	97,5	48,7	82,8	25,0
500	$4,06 \times 10^3$		$6,84 \times 10^3$	-	$3,03 \times 10^3$

Nota-se que pelos valores de fatores de separação obtidos o SAB PEO1500 + $Na_3C_6H_5O_7$ + H_2O na proporção de SCN⁻/Metal = 500 fornece a melhor separação entre as espécies estudadas.

4.4. Recuperação de prata presente em pilha botão

A composição do lixiviado e o teor médio dos principais metais em uma amostra de pilhas botão estão representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Composição do lixiviado e o teor dos principais metais em uma amostra de pilhas botão

Metal	Composição do lixiviado (mg L ⁻¹)	Teor (% (m/m))
Prata	6305 ± 235	21,38 ± 0,79
Zinco	2769 ± 79	9,391 ± 0,268
Ferro	43,71 ± 2,87	0,148 ± 0,010

Para a pilha botão os principais metais presentes são prata e zinco. Devido aos seus teores elevados é necessário determinar qual efeito desses sobre o equilíbrio de fases do SAB PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, que foi aplicado para a separação de prata de zinco. A Figura 4.12 mostra o efeito da diluição do lixiviado sobre a %E dos íons Ag⁺ e Zn²⁺.

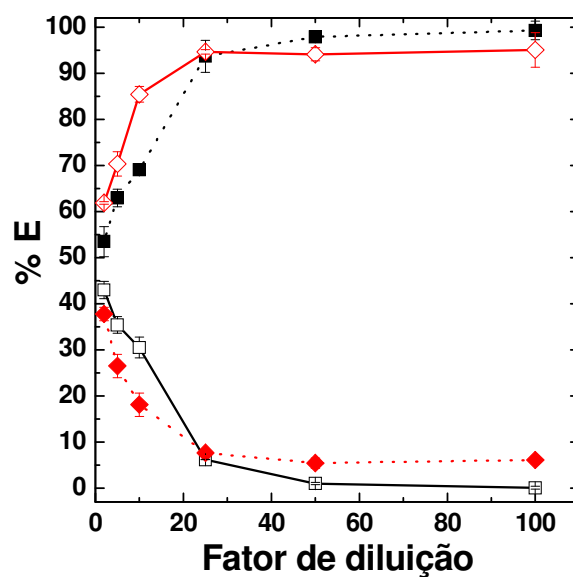


Figura 4.12. Estudo da variação da diluição do lixiviado no comportamento de extração dos íons Ag(I) e Zn(II) utilizando SAB formado por PEO1500 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O na presença do extratante SCN⁻ (SCN⁻/Ag(I) = 500 (mol/mol)). (Ag(I)_{FS} (■), Ag(I)_{FI} (□), Zn(II)_{FS} (◆), Zn(II)_{FI} (◇))

Com o lixiviado diluído apenas 2 vezes, isto é, com altas concentrações de Ag⁺, Zn²⁺ e SCN⁻ (mantida sempre a proporção SCN⁻/Ag constante) os dois íons metálicos distribuíram-se quase que igualmente entre as duas fases do SAB. Isto demonstra que a adição destes componentes em grandes quantidades altera o equilíbrio termodinâmico impedindo assim a separação destes componentes. Com o aumento do fator de diluição do lixiviado ocorreu a concentração dos íons Ag⁺ na FS enquanto os íons Zn²⁺ transferiram-se preferencialmente para a FI. Para ocorrer a separação eficiente entre esses dois componentes o lixiviado precisou ser diluído pelo menos 50 vezes. Essa diluição foi necessária porque nesta concentração final de lixiviado a composição final do sistema aquoso bifásico é semelhante às utilizadas em nossos estudos sobre o comportamento de extração dos íons Ag⁺ e Zn²⁺, nos sistemas modelos descritos anteriormente. Assim, na faixa de concentração dos metais obtidos após a diluição em

50 vezes do lixiviado, as concentrações das FS e FI do SAB não é alterada, sendo possível reproduzir os fatores de separação obtidos com amostras sintéticas.

Para o fator de diluição máximo do lixiviado estudado (100 vezes) foi obtido $S_{Ag,Zn} = 2,18 \times 10^3$, indicando uma efetiva separação entre os íons metálicos. O SAB $PEO1500 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O$ na presença de SCN^- mostrou-se extremamente eficiente na extração/purificação prata presente em pilhas botão.

4.5. Conclusões

Foi desenvolvido um método eficiente e ambientalmente seguro de extração e purificação de prata utilizando uma técnica de extração líquido-líquido em um meio formado majoritariamente por água e por componentes atóxicos para o meio ambiente. O comportamento de extração dos íons $Ag(I)$, $Cu(II)$, $Fe(III)$ e $Zn(II)$ é influenciado pelo pH, natureza do eletrólito formador do SAB (Li_2SO_4 , $Na_3C_6H_5O_7$ ou $(NH_4)_3C_6H_5O_7$, hidrofobicidade da macromolécula (PEO1500 ou L64) e quantidade de extratante (SCN^- ou Dz) adicionado ao SAB. A natureza do cátion formador do eletrólito influencia apenas quando o complexo extraído possui cargas e sua transferência é determinada por interações eletrostáticas com o pseudopolication presente na FS. Para todos os sistemas e extratantes utilizados o pH mais eficiente para extração foi 3,0, caracterizando que neste estado termodinâmico temos a melhor complexação do extratante com o metal e a menor interação deste com o sal formador do SAB. Este estudo contribuiu para ajudar a entender os mecanismos que regem a extração de metais em SAB, que ainda são incipientes. Os resultados mostraram que a Ag , $\%E = (99,9 \pm 1,1) \%$, é eficientemente extraída para a FS no sistema $PEO1500 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O$, enquanto os outros íons metálicos concentraram-se preferencialmente na FI, $\%E < (24,7 \pm 0,9) \%$, indicando a potencialidade do uso deste

SAB para a extração e purificação de Ag(I) presentes em diversos tipos de solução e/ou matrizes. Este sistema foi aplicado para extração e purificação de prata presente em pilhas botão, obtendo uma eficiente separação ($S_{Ag,Zn} = 2,18 \times 10^3$) entre a Ag e o Zn.

4.6. Referências

- [1] W.M. Haynes; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92 edn., Internet Version, 2012
- [2] J. E. Hoffmann; Metallurgical And Materials Transactions B 43B (2012) 431
- [3] J. Cui; L. Zhang; Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 228
- [4] Y.J. Park; D.J. Fray; Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1152
- [5] A.D. Bas; E.Y. Yazici; H. Deveci; Hydrometallurgy 121 (2012) 22
- [6] F.D. Smith; J.A.Gucinski; Journal of Power Sources 80 (1999) 66.
- [7] A.P. Karpinski; B. Makovetski; S.J. Russell; J.R. Serenyi,; D.C. Williams; Journal of Power Sources 80 (1999) 53.
- [8] A.P. Karpinski; S.J. Russell; J.R. Serenyi; J. P. Murphy; Journal of Power Sources 91 (2000) 77.
- [9] X. Jin; J. Lu; Journal of Power Sources 104 (2002) 253.
- [10] S. Aktas; Hydrometallurgy 104 (2010) 106
- [11] C.N. da Silva; J.C. Afonso; Quimica Nova 31 (2008) 1567
- [12] N. Sathaiyan; V. Nandakumar; P. Ramachandran; Journal of Power Sources 161 (2006) 1463
- [13] V.G.A. Lacerda; A.B. Mageste; I.J.B. Santos; L.H.M. da Silva; M.C.H. da Silva; Journal of Power Sources 193 (2009) 908

- [14] P.R. Patrício; M.C. Mesquita; L.H.M. da Silva; M.C.H. da Silva; Journal of Hazardous Materials 193 (2011) 311
- [15] M.C.H. da Silva; L.H.M. da Silva; F.J. Paggioli; Analytical Sciences 21 (2005) 933
- [16] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos; L.H.M. da Silva; M.C.H. da Silva; L.A. Minim; J.S.R. Coimbra; Talanta 80 (2010) 1139
- [17] J.A. Asenjo; B.A. Andrews; Journal of Chromatography A 1238 (2012) 1
- [18] S. Shahriari; V. Taghikhani; M. Vossoughi; A.A.S. Kordi; I. Alemzadeh; G.R. Pazuki; Fluid Phase Equilibria 292 (2010) 80
- [19] H. Everberg; J. Clough; P. Henderson; B. Jergil; F. Tjerneld; I.B.R. Ramirez; Journal of Chromatography A 1118 (2006) 244
- [20] A. Frerix; M. Schonewald; P. Geilenkirchen; M. Muller; M.R. Kula; J. Hubbuch; Langmuir 22 (2006) 4282
- [21] A.M. Azevedo; A.G. Gomes; P.A.J. Rosa; I.F. Ferreira; A.M.M.O. Pisco; M.R. Aires-Barros; Separation and Purification Technology 65 2009 14
- [22] N. Alejandro; T.C. Ling; A.J. Lyddiatt, Journal of Chromatography B 854 (2007) 13
- [23] A.B. Mageste; L.R. de Lemos; G.M.D. Ferreira; M.D.H. da Silva; L.H.M. da Silva; R.C.F. Bonomo; L.A. Minim, Journal of Chromatography A 1216 (2009) 7623
- [24] L.R. de Lemos; P.R. Patricio; G.D. Rodrigues; R.M.M. de Carvalho; M.C.H. da Silva; L.H.M. da Silva; Fluid Phase Equilibria 305 (2011) 19

- [25] L.R. de Lemos; I.J.B. Santos; G.D. Rodrigues; G.M.D. Ferreira; L.H.M. da Silva; M.D.H. da Silva; R.M.M. de Carvalho; Journal of Chemical & Engineering Data 55 (2010) 1193
- [26] G.D. Rodrigues; M.C.H. da Silva; L.H.M. da Silva; L.S. Teixeira; V.M. Andrade; Journal of Chemical and Engineering Data 54 (2009) 1894
- [27] V.M. Andrade; G.D. Rodrigues; R.M.M. Carvalho; L.H.M. da Silva; M.C.H. da Silva; Chemical Engineering Journal 171 (1996) 9
- [28] G.D. Rodrigues; M.D.H. da Silva; L.H.M. da Silva; F.J. Paggiolli; L.A. Minim; J.S.R. Coimbra; Separation and Purification Technology 62 (2008) 687
- [29] L.H.M. da Silva; W. Loh; Journal of Physical Chemistry. B 104 (2000) 10069
- [30] V. Spevacek; V. Spevackova; Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 38 (1976) 1299
- [31] L. Meites; Handbook of Analytical Chemistry, 1st edn., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963
- [32] Y.J. Park; D.J. Fray; Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 259

Conclusão geral

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido de novos SAB formados por PEO1500 + tartarato de sódio + água, PPO400 + tartarato de sódio + água, PEO1500 + succinato de sódio + água, PPO400 + succinato de sódio + água, PEO1500 + citrato de sódio + água, PPO400 + citrato de sódio + água e PPO400 + acetato de sódio + água em diferentes temperaturas. Os SAB obtidos apresentam características interessantes para aplicação a diversos solutos, já que os sais orgânicos utilizados tem a propriedade de complexar diversos metais e os polímeros apresentam diferentes hidrofobicidades possibilitando a modulação das condições do sistema.

Foram desenvolvidos novos métodos sustentáveis tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental para a extração e purificação de metais estratégicos utilizando SAB. O SAB formado por L64 + tartarato de sódio + água se mostrou eficiente para a separação de Cu(II) e Zn(II) ($S_{Cu,Zn} = 204$) sendo possível a aplicação deste em matrizes ricas nos respectivos metais, como efluentes de indústria de galvanoplastia. O SAB formado por L35 + sulfato de magnésio + água apresentou altos valores de fator de separação ($S_{Cu,M} = 1.000$ a 10.000) entre o Cu(II) e diversos íons metálicos (Cd(II), Fe(III), Al(III), Mn(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II)). Por isso ele foi aplicado para a extração de cobre presente em minério obtendo –se (90.4 ± 1.1) % de extração. O SAB PEO1500 + tartarato de sódio + água se mostrou eficiente para a separação entre Ag(I) e outros íons metálicos como Cu(II), Zn(II) e Fe(III). Portanto, este sistema foi aplicado para extração e purificação de prata presente em pilhas botão, obtendo ótimos resultados de separação ($S_{Ag,Zn} = 2,18 \times 10^3$) desse metal em relação às demais espécies.

Este trabalho demonstrou a grande eficiência do SAB para extração e separação

de metais a partir de matrizes complexas, sendo este sistema uma alternativa ambientalmente segura e economicamente viável para ser utilizado na etapa de extração e purificação do processo hidrometalúrgico. Além disso, o SAB mostrou-se seletivo a determinadas espécies variando as condições experimentais, mostrando o potencial deste sistema para ser aplicado a diversos metais estratégicos.

Os resultados obtidos neste trabalho foram importantes para ajudar a elucidar os complexos mecanismos que regem o comportamento de extração de metais em SAB, que ainda são incipientes.