

**KAIQUE AUGUSTO MOREIRA LOURENÇO CRUZ**

**USO DA CALIBRAÇÃO MULTI-ENERGIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE  
ELEMENTOS EM LIXIVIADO DE BATERIAS NÍQUEL METAL HIDRETO E  
RECUPERAÇÃO DE LANTANÍDEOS COM ALTA PUREZA UTILIZANDO  
SOLVENTE EUTÉTICO HIDROFÓBICO**

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*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientador: George Luís Donati

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2023**

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

T

C957u  
2023 Cruz, Kaíque Augusto Moreira Lourenço, 1993-  
    Uso da calibração multi-energia para a quantificação de elementos  
em lixiviado de baterias níquel metal hidreto e recuperação de  
lantanídeos com alta pureza utilizando solvente eutético hidrofóbico /  
Kaíque Augusto Moreira Lourenço Cruz. - Viçosa, MG, 2023.  
    1 dissertação eletrônica (95 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento  
de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 89-95.

DOI: <http://sci-hub.tw/10.47328/ufvbbt.2023.262>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Baterias de níquel-hidreto metálico. 2. Lixo eletrônico -  
Reaproveitamento. 3. Lixiviação. 4. Química verde. I. Hespanhol,  
Maria do Carmo, 1966-. II. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em  
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 546.625

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


**KAIQUE AUGUSTO MOREIRA LOURENÇO CRUZ**

**USO DA CALIBRAÇÃO MULTI-ENERGIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS EM LIXIVIADO DE BATERIAS NÍQUEL METAL HIDRETO E RECUPERAÇÃO DE LANTANÍDEOS COM ALTA PUREZA UTILIZANDO SOLVENTE EUTÉTICO HIDROFÓBICO**

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: 30 de março de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 KAIQUE AUGUSTO MOREIRA LOURENCO C  
Data: 11/05/2023 09:11:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Kaíque Augusto Moreira Lourenço Cruz  
Autor

Documento assinado digitalmente  
 MARIA DO CARMO HESPANHOL  
Data: 14/05/2023 18:24:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Maria do Carmo Hespanhol  
Orientadora

À minha mãe Ivânia Maria Moreira (*in  
memoriam*), à sua bravura indômita.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES 88882.437092/2019-01) pela concessão da bolsa de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior/Fundação para a Ciência e a Tecnologia (CAPES/FCT 88881.309048/2018-01), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), ao CNPq (306329/2017-4; 407799/2022-2) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG CEX-PPM-00585-17) pelo auxílio financeiro.

À Professora Maria do Carmo Hespanhol pela orientação, ensinamentos, confiança e oportunidade.

Ao Professor George Donati (Wake Forest University) pela coorientação e contribuições científicas.

Ao Professor Jairo Tronto e a técnica Roberta (CRP-UFV) pelas análises de DRX.

Ao Professor Eduardo Araújo do Departamento de Física (UFV) pelas análises de SEM-MEV.

Ao Professor Fábio R. P. Rocha (CENA-USP) pela recepção em Piracicaba, pela oportunidade de passar um período em seu grupo de pesquisa, pelas análises de ICP-OES e SEM-EDS, e pelas contribuições e sugestões científicas para o trabalho.

A todos os membros do grupo GAES-DEQ-UFV, pela boa convivência, apoio e trocas de experiência. Em especial, Jamille e Thaís.

A todos os membros do Laboratório de Química Analítica "Henrique Bergamin Filho"

(CENA - USP) meu muito obrigado.

À minha companheira Camila, por todo apoio e carinho.

A todos que de alguma forma, direta ou indireta, participaram da construção deste trabalho, e estiveram presentes na minha vida durante essa importante fase.

## RESUMO

CRUZ, Kaíque Augusto M. L., D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2023. **Uso da calibração multi-energia para a quantificação de elementos em lixiviado de baterias níquel metal hidreto e recuperação de lantanídeos com alta pureza utilizando solvente eutético hidrofóbico.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientador: George Luís Donati.

As baterias de níquel-hidreto (NiMH) são uma fonte secundária de matérias-primas críticas (CRM) como cobalto e lantanídeos (LN), cuja reciclagem normalmente envolve a lixiviação ácida. O processo de recuperação dos metais requer a determinação confiável dos elementos nos lixiviados, o que é dificultado pela alta complexidade da matriz. Neste trabalho, a calibração multi-energia (MEC) foi pioneiramente avaliada para contornar os efeitos da matriz e simplificar a etapa de calibração na determinação de Ce, Co, La, Mn e Ni em lixiviado sulfúrico de NiMH com o auxílio da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas. A abordagem foi comparada com a calibração de padrão externo e adição de padrão em relação ao desempenho analítico e à exatidão. A MEC apresentou resultados exatos, com recuperações na faixa de 90 a 110 %, precisão adequada (coeficiente de variação de 1,8 a 5,8 %) e limite de detecção de 400, 60, 20, 1 e 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para Ce, Co, La, Mn e Ni, respectivamente. Os resultados demonstraram a capacidade da MEC de contornar os efeitos de matriz, simplificar e agilizar a quantificação dos analitos. Para promover a separação dos lantanídeos (LN), foi investigado o uso de um solvente eutético hidrofóbico (HES) à base de óxido de trioctilfosfina e ácido decanóico. Os parâmetros investigados: i) natureza do ácido empregado na lixiviação ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) e ii) razão mássica da fase aquosa (WP) e fase eutética (EP) de 1 WP : 1 EP indicaram que o sistema formado pelo HES mais o lixiviado obtido em  $\text{HNO}_3$  a uma razão de 1:8 (WP:EP), apresentou a melhor condição para separação entre os metais de transição e os LN. Nestas condições, apenas uma etapa de separação resultou em 96 e 98 % de extração de La e Ce, respectivamente, para a EP. Os LN foram separados entre si como precipitados de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  e  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  com pureza de 99,7 e 99,8 %, respectivamente. Um processo sustentável para recuperação de CRM (La e Ce) com alta pureza a partir de fonte secundária, utilizando o mínimo de etapas de separação.

Palavras-chave: Lixo eletroeletrônico. Mineração urbana. Separação de lantânio e cério. Solvente verde. Química verde.

## ABSTRACT

CRUZ, Kaíque Augusto M. L., D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March 2023. **Use of multi-energy calibration for quantification of elements in leachate from nickel metal hydride batteries and recovery of high purity lanthanides using hydrophobic eutectic solvent.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-adviser: George Luís Donati.

Nickel-metal hydride (NiMH) batteries are a secondary source of critical raw materials (CRM) such as cobalt and lanthanides (LN), for which recycling typically involves acid leaching. The metal recovery process requires the precise determination of the elements in the leachate, which is hampered by the high complexity of the matrix. In this work, multi-energy calibration (MEC) was pioneeringly used to overcome the effects of the matrix and simplify the calibration step in the determination of Ce, Co, La, Mn and Ni in NiMH sulfuric leachate with the aid of microwave-induced plasma optical emission spectrometry. The method regarding them was compared with external standard calibration and standard additions regarding their analytical performance and accuracy. MEC showed accurate results, with recoveries within 90 to 110%, good precision (coefficient of variation from 1.8 to 5.8%) and detection limits of 400, 60, 20, 1 and 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  for Ce, Co, La, Mn and Ni, respectively. The results highlighted the ability of the MEC to minimize matrix effects, simplify and speed up the quantification of analytes. To promote the separation of lanthanides (LN), the use of a eutectic solvent (ES) based on trioctylphosphine oxide and decanoic acid was investigated. The investigated parameters: i) nature of the acid used in the leaching ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) and ii) mass ratio of the aqueous (WP) and eutectic phase (EP) of 1 WP : 1 EP indicated that the system formed by ES plus the leachate in  $\text{HNO}_3$  at a ratio of 1 :8 (WP:EP), presented the best condition for separation between transition metals and LN. Under these conditions, only one separation step resulted in 96 and 98% recoveries for La and Ce, respectively, for EP. The LN were separated from each other as  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  precipitates. and  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  with purity of 99.7 and 99.8%, respectively. Thus, an efficient and clean process for recovery of CRM (La and Ce) with high purity from a secondary source, using the minimum of separation steps and reusing the eutectic solvent was successfully obtained.

Keywords: Electro-electronic waste. Urban mining. Lanthanum and cerium separation. Green solvent. Green chemistry.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MEC	Calibração multi-energia
SA	Calibração por adições de padrão
EC	Calibração por padrão externo
IC	Calibração por padrão interno
BS	Sistema bifásico
MIP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
$C^{Sam}$	Concentração do analito presente na amostra.
$C^{Std}$	Concentração do padrão adicionada.
$S_1$	Solução composta por amostra, padrão e branco.
$S_2$	Solução composta por amostra e branco.
$I(\lambda_i)_{S1}$	Resposta do instrumento para um determinado comprimento de onda ( $\lambda_i$ ) para a solução $S_1$
$I(\lambda_i)_{S2}$	Resposta do instrumento para um determinado comprimento de onda ( $\lambda_i$ ) para a solução $S_2$
BNiMH	Baterias de níquel-metal hidreto.
BM	Massa negra obtida a partir do material ativo de baterias níquel-metal hidreto.
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
$S_B$	Desvio padrão de várias medições consecutivas do sinal do branco.
$m$	Inclinação da curva de calibração.
$S_i$	Incerteza do intercepto.
$S_m$	Incerteza da inclinação.
$i$	Intercepto da curva de calibração.
$m$	Inclinação da curva de calibração.

- IR      Intensidade relativa do sinal de emissão.
- $C_B$       Pseudo concentração do analito presente no branco.
- $S_{CB}$       Desvio padrão da pseudo concentração do analito presente no branco.
- (WP-E)      Fase aquosa após a extração.
- (EP-E)      Fase eutética após a extração.
- (EP-S)      Fase eutética após a re-extração.
- (WP-S)      Fase aquosa após a re-extração.
- (WP-La)      Fase aquosa após a precipitação do Ce.
- (SP-Ce)      Ce precipitado.
- (SP-La)      La precipitado.
- (DES-SAT)      Solvente eutético saturado em ácido nítrico.
- WP      Fase aquosa.
- EP      Fase eutética.
- LN      Lantanídeos.

## SUMÁRIO

1	OBJETIVOS.....	12
2	CAPÍTULO I –USO DA CALIBRAÇÃO MULTI-ENERGIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES EM LIXIVIADO DE BATERIAS NÍQUEL METAL HIDRETO .....	13
2.1	INTRODUÇÃO .....	13
2.2	EXPERIMENTAL.....	19
2.2.1	Soluções de referência e das amostras.....	19
2.2.2	Instrumento.....	20
2.2.3	Abordagens de calibração .....	21
2.2.4	Figuras de mérito analíticas.....	22
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
2.3.1	Seleção das linhas de emissão .....	26
2.3.2	Figuras de mérito analíticas.....	29
2.3.3	Repetibilidade.....	39
2.3.4	Avaliação da exatidão.....	40
2.4	CONCLUSÕES .....	43
3	CAPÍTULO II – Recuperação de lantanídeos com alta pureza utilizando solvente eutético hidrofóbico .....	44
3.1	INTRODUÇÃO .....	44
3.2	EXPERIMENTAL.....	51
3.2.1	Reagentes e soluções de amostras.....	51
3.2.2	Análises elementares .....	51
3.2.3	Caracterização do pó de baterias níquel metal hidreto.....	52
3.2.4	Obtenção dos lixiviados do pó das baterias níquel metal hidreto .	54
3.2.5	Efeito da natureza do ácido e da razão mássica entre as fases dos sistemas bifásicos sobre a porcentagem de extração dos metais .....	55

3.2.6	Efeito da concentração de ácido na retro-extração dos íons metálicos para nova fase aquosa .....	57
3.2.7	Precipitação seletiva de hidróxido de cério (IV) e oxalato de lantânio (II)	58
3.2.8	Caracterização dos sólidos hidróxido de cério (IV) e oxalato de lantânio (III)	58
3.2.9	Capacidade de regeneração do solvente eutético hidrofóbico .....	60
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
3.3.1	Caracterização do pó de baterias níquel metal hidreto.....	61
3.3.2	Obtenção dos lixiviados a partir do pó de baterias níquel metal hidreto	64
3.3.3	Efeito da natureza do ácido e da razão mássica entre as fases do sistema bifásico sobre a porcentagem de extração dos metais.....	66
3.3.4	Efeito da concentração do ácido na retro-extração dos íons metálicos para uma nova fase aquosa .....	72
3.3.5	Precipitação seletiva de hidróxido de cério (IV) e oxalato de lantânio (III)	73
3.3.6	Estabilidade e capacidade de regeneração do solvente eutético hidrofóbico	83
3.3.7	Fluxograma do processo hidrometalúrgico de obtenção de La e Ce	83
3.4	CONCLUSÕES .....	87
4	ANEXOS.....	88
5	REFERÊNCIAS .....	89

## 1 OBJETIVOS

- i. Obter e caracterizar o pó de baterias níquel metal hidreto (BM).
- ii. Obter lixiviados do BM utilizando diferentes ácidos.
- iii. Quantificação de Ce, Co, La, Mn e Ni presentes em um lixiviado de BM utilizando a calibração multi-energia (MEC), padrão externo (EC) e a adição de padrão (SA) com o auxílio da técnica espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES).
- iv. Obter limites de detecção e quantificação para Ni, Co, Mn, La e Ce utilizando a MEC e a EC.
- v. Avaliar a exatidão da MEC e da SA.
- vi. Avaliar a precisão da MEC.
- vii. Obter sistemas bifásicos (BS) a partir de lixiviados de BM mais solvente eutético hidrofóbico, e investigar a distribuição de íons metálicos nesses sistemas.
- viii. Avaliar o efeito do ácido de lixiviação sobre a distribuição dos íons metálicos.
- ix. Avaliar o efeito da razão mássica entre as fases dos BS sobre a distribuição dos íons metálicos.
- x. Obter lantânio e cério isoladamente do lixiviado de BM

## **2 CAPÍTULO I –USO DA CALIBRAÇÃO MULTI-ENERGIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES EM LIXIVIADO DE BATERIAS NÍQUEL METAL HIDRETO**

### **2.1 INTRODUÇÃO**

As baterias de níquel metal hidreto (BNiMH) são compostas por 36-42 % (m/m) Ni, 25 % (m/m) Fe, 4 % (m/m) Co e 8-10% (m/m) lantanídeos La, Ce, Pr e Nd (Ebin et al., 2018). Apesar da gradual substituição por baterias de íon-lítio, as BNiMH ainda são amplamente utilizadas em aparelhos eletrônicos e em carros híbridos devido ao menor custo de produção (Rinne et al., 2021). Diante do grande uso, essas baterias são apresentadas um risco potencial de impacto ambiental no final de suas vidas úteis. Por outro lado, como elas são uma fonte relevante de metais escassos em minérios (metais críticos), como cobalto e terras raras (Comissão Europeia., 2020), recicla-las tem relevância econômica e ambiental (Meshram et al., 2015)

A hidrometalurgia é a mais usual para obtenção de metais tanto de fontes naturais quanto de secundárias. Na hidrometalurgia a dissolução (lixiviação) do resíduo é realizada tipicamente com ácido sulfúrico, seguida da extração/purificação dos metais de interesse (Innocenzi et al., 2017; Balaram et al., 2020). A análise química dos lixiviados é uma tarefa difícil porque as matrizes são complexas apresentando alta acidez e altos teores de sulfato, elementos de transição, lantanídeos, metais alcalinos e alcalino-terrosos, e também matéria orgânica. A complexidade da matriz acaba por exigir abordagens de calibração que visem contornar os efeitos da matriz e que possibilitem análises rápidas e sustentáveis associadas a técnicas analíticas adequadas.

A espectrometria de emissão óptica por plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES) é uma escolha interessante para a determinação de elementos em matrizes complexas por ser uma técnica mais verde e econômica do que outras técnicas. O gás nitrogênio utilizado para sustentar o plasma pode ser retirado da

própria atmosfera utilizando um sistema de retenção de oxigênio e outros gases (gerador de nitrogênio), evitando os altos custos como o gás argônio de alta pureza empregado no Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Porém, a temperatura máxima do plasma na MIP-OES (aproximadamente 5.000 K) é baixa quando comparada com a ICP-OES (de até 8.000 K). Devido a menor temperatura do plasma a técnica MIP-OES está mais suscetível a interferências na análise de amostras complexas (Williams et al., 2019; Balaram et al., 2020). Entretanto, ao adotar condições operacionais e estratégias de calibração adequadas os efeitos de matriz podem ser minimizados e até mesmo eliminados (Fontoura et al., 2022).

O uso da calibração externa (EC) para a determinação de metais em matrizes complexas pode ser inadequada. Uma vez que a EC pressupõe que as diferenças na composição entre as soluções de referência e amostras possuem efeitos desprezíveis sobre os sinais analíticos. Isto é raramente observado, mesmo quando instrumentos robustos como o ICP-OES é utilizado (Harvey., 2002).

Uma outra calibração extensivamente usada é a calibração por padrão interno (IS), que pode levar a uma melhor exatidão e precisão, caso alterações físicas (fenômenos envolvidos durante a etapa de transporte da amostra, variação na temperatura do instrumento, etc) forem as principais fontes de variação do sinal. Entretanto, a IS tende a ser ineficaz para a correção de efeitos de matriz mais severos (Donati e Amais., 2019; Machado et al., 2019).

A calibração por adições de padrão (SA) tem sido uma boa escolha quando são analisadas amostras complexas por MIP-OES. A SA envolve a adição de padrões dos analitos na própria matriz amostral, minimizando seus efeitos. Entretanto, a SA é laboriosa e acaba se tornando pouco prática onde um grande número de análises é

exigido (Donati e Amais., 2019; Machado et al., 2019; Harvey., 2002).

Uma abordagem alternativa, recentemente proposta, é a calibração multi-energia (MEC), que surge como uma calibração capaz de suprimir efeitos de matriz severos por uma abordagem semelhante à SA. Porém, diferente desta, na MEC é necessário o preparo de apenas duas soluções de referência. Diminuindo consideravelmente o volume de soluções e o tempo de preparo de soluções e de operação do instrumento (Virgilio et al., 2017).

Diferentemente da abordagem tradicional utilizada nas calibrações EC, SA e IS, que consistem em monitorar o sinal das soluções em um único comprimento de onda (ou energia de transição) para cada elemento, e posteriormente relacionar a intensidade do sinal obtido com a concentração, na MEC, vários comprimentos de onda são selecionados para cada analito e o sinal é registrado para apenas duas soluções (Virgilio et al., 2017; Donati e Amais., 2019)

A primeira solução ( $S_1$ ) contém a amostra, uma solução de referência do analito em uma concentração conhecida e o branco (solução utilizada para promover a diluição das referências e amostras). A segunda solução ( $S_2$ ) contém a amostra e o branco. É necessário que a diluição da amostra seja equivalente nas duas soluções  $S_1$  e  $S_2$ . Para cada uma destas soluções, é registrado o sinal analítico do instrumento para os vários comprimentos de onda selecionados.

A obtenção do sinal analítico de várias linhas de emissão para cada analito é possível e prontamente aplicável, pois as linhas apresentam intensidades diferentes, uma vez que provêm de energias de transição diferentes e únicas para cada elemento. No entanto, a razão entre a magnitude do sinal, seja qual for o comprimento de onda, é sempre proporcional a concentração do analito. Sendo assim, a simples dedução matemática para chegar a uma equação de regressão linear que possibilite a

determinação da concentração do analito na amostra parte das seguintes relações:

$$I(\lambda_i)^{S1} = m(C^{Sam} + C^{Std}) \quad \text{Equação (1.1)}$$

$$I(\lambda_i)^{S2} = mC^{Sam} \quad \text{Equação (1.2)}$$

onde:  $I(\lambda_i)^{S1}$  e  $I(\lambda_i)^{S2}$  são as respostas do instrumento para um determinado comprimento de onda ( $\lambda_i$ ) para as soluções S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>, respectivamente;  $m$  é uma constante de proporcionalidade;  $C^{Sam}$  e  $C^{Std}$  são as concentrações do analito na amostra e na solução de referência adicionada à solução S<sub>1</sub>, respectivamente.

Como  $m$  é igual nas Equações (1.1) e (1.2), elas podem ser combinadas, obtendo a Equação (1.3), que, por sua vez, pode ser rearranjada na Equação (1.4):

$$\frac{I(\lambda_i)^{S2}}{C^{Sam}} = \frac{I(\lambda_i)^{S1}}{C^{Sam} + C^{Std}} \quad \text{Equação (1.3)}$$

$$I(\lambda_i)^{S2} = I(\lambda_i)^{S1} \left( \frac{C^{Sam}}{C^{Sam} + C^{Std}} \right) \quad \text{Equação (1.4)}$$

Neste caso, como a concentração do analito provinda da matriz é mantida fixa para S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>, e são usados vários comprimentos de onda diferentes, a resposta da intensidade do sinal passa então a ser relacionada para cada comprimento de onda selecionado. Dessa forma, ao traçar um gráfico (Figura 1.1) da  $I(\lambda_i)^{S2}$  em função da  $I(\lambda_i)^{S1}$  (em pares para um mesmo  $\lambda$ ), utilizando as respostas do instrumento obtidas para vários comprimentos de onda, obtém-se a inclinação da regressão linear apresentada na Equação (1.5).

$$\text{Inclinação} = \left( \frac{C^{Sam}}{C^{Sam} + C^{Std}} \right) \quad \text{Equação (1.5)}$$

Como  $C^{Std}$  é conhecido, a concentração do analito na amostra pode ser

determinada, isolando-se  $C^{Sam}$ , como apresentado na Equação (1.6):

$$C^{Sam} = \frac{\text{Inclinação } C^{Std}}{(1 - \text{Inclinação})} \quad \text{Equação (1.6)}$$

Na MEC, podem ser selecionados tantos comprimentos de onda quanto o possível, desde que esse número seja igual ou superior a três, de forma que, quanto maior o número de pontos, espera-se uma melhor representatividade gerando mais confiança nos resultados, podendo melhorar a precisão e exatidão. A utilização da MEC poderia vir a ser uma desvantagem, pois ele é restrito aos instrumentos capazes de monitorar o sinal em mais de um comprimento de onda, e que forneça linhas livres de interferência espectral e com sensibilidade o suficiente para serem utilizadas. Contudo, devido ao grande desenvolvimento tecnológico e a melhora no acesso a técnicas instrumentais mais avançadas, isso não tem se mostrado um problema.

Além das vantagens já citadas, como o menor consumo de reagentes e de tempo no preparo das soluções para análise e a possibilidade de uma compatibilização de matriz, a MEC pode identificar prontamente os comprimentos de onda selecionados que possuem uma possível interferência espectral, uma vez que, na presença desta, os pontos aparecem fora do perfil linear da curva analítica. Por outro lado, assim como em SA, deve haver um critério rigoroso no preparo das soluções S1 e S2, por se utilizar apenas uma solução de referência, a MEC está mais propenso a erros sistemáticos associados ao preparo das soluções, e, diferentemente da SA, onde o ponto contendo este tipo de erro seria mais facilmente identificado como um ponto fora da curva analítica, na MEC, essa observação não é possível (Virgilio et al., 2017; Donati e Amais., 2019)

Desde sua primeira aplicação, onde a MEC foi usada com sucesso para a

análise de matrizes complexas como chá verde, refrigerante de cola, xarope para tosse e água de riacho, utilizando diferentes técnicas instrumentais como ICP-OES e MIP-OES (Virgilio et al., 2017). Outros trabalhos utilizando a MEC foram desenvolvidos, por exemplo, para a análise de amostras: de suplementos alimentares e minerais bovinos, com alto teor de silício, telas de cristal líquido, ímãs permanentes de discos rígidos, minérios ferrosos de níquel utilizando LIBS (Babos et al., 2018; Carvalho et al., 2019; Andrade et al., 2019; Castro et al., 2019; Fortunato et al., 2019); fertilizantes e leite utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução em forno de grafite (HR-CS GF AAS) (Vieira et al., 2019); ímãs permanentes utilizando fluorescência de raios-X dispersiva (Castro et al., 2020); biodiesel utilizando Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) (Soares e Rocha., 2020); carne, urina, plantas medicinais, resíduo de biomassa utilizando ICP-OES (Higuera et al., 2020) (Barros et al., 2019) (Gonçalves et al., 2019; Pereira et al., 2020) e vinhos utilizando MIP-OES (Espinoza et al., 2020).

Apesar dos trabalhos existentes mostrarem o sucesso no emprego da MEC, é possível notar que ainda existe uma lacuna de conhecimento na análise de amostras complexas com o auxílio do MIP-OES, principalmente para analisar lixiviados advindos de fontes secundárias. Estas fontes proporcionam matéria-prima de suma importância para os países que desejam exercer a economia circular e minimizar a escassez interna de metais críticos. Assim, este trabalho visa investigar o uso do MIP-OES associado à MEC para a quantificação de Ce, Co, La, Mn e Ni presentes em lixiviados de BNiMH obtido a partir da lixiviação com  $H_2SO_4$  com o objetivo de ampliar as aplicações de uma técnica sustentável do ponto de vista econômico e ambiental e possibilitar análises mais rápidas e confiáveis de lixiviados de baterias.

## 2.2 EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Soluções de referência e das amostras

Água deionizada com resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  (Milli-Q®, Millipore, EUA) e ácido nítrico ou sulfúrico de grau analítico (VETEC, Brasil) foram usados para preparação de soluções padrão e dissolução de amostras, respectivamente. Os lixiviados da amostra foram diluídos com  $\text{HNO}_3$  a 1,0% (v/v). Soluções estoque referência mono-elementares de Ce, Co, La, Mn e Ni (Specsol, Brasil) foram utilizadas no preparo de soluções padrão e nos experimentos de adição e recuperação.

Foram adquiridas doze unidades de baterias NiMH modelo FX-AA28LB4 da marca FLEX. As baterias foram completamente descarregadas e desmanteladas com o auxílio de ferramentas manuais. As partes plásticas e metálicas, como capa e invólucro, foram primeiramente separadas do material ativo (ânodo e cátodo). O material ativo das baterias foi cuidadosamente raspado das grades metálicas e o separador polimérico, obtendo-se uma pasta de coloração negra, que foi lavada em suspensão com água sob agitação magnética por três vezes em razão 1/10 (m/v). O material lavado foi seco em estufa à  $120^\circ\text{C}$  por 4 horas e macerado em almofariz e pistilo de ágata até a obtenção de um pó preto (BM).

A lixiviação do BM foi realizada segundo o procedimento reportado por Rabah et al., (2008). Uma massa de 2,00 g de pó foi adicionada a um balão de fundo redondo de três vias, juntamente a um volume de 20 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ mol L}^{-1}$ . O balão foi acoplado a um condensador para evitar perdas por volatilização, esse último foi resfriado por água circulando à  $10^\circ\text{C}$ , controlada e propelida por um banho ultra termostático. O sistema foi mantido à  $95^\circ\text{C}$ , sob refluxo e agitação magnética constantes por 3 horas. Passado esse tempo, aquecimento e agitação foram desligados e o conjunto foi deixado resfriar. Após atingir a temperatura ambiente, a

mistura (resíduo sólido + lixiviado) foi filtrada utilizando filtros de seringa de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) de 0,45  $\mu\text{m}$ . A massa final do lixiviado foi medida.

A diluição das amostras e o preparo dos padrões, foi realizada por meio da pesagem das soluções estoque e dos diluentes utilizando uma balança Shimadzu – Filipinas (AY220) com precisão de  $\pm 0,0001$  g.

### **2.2.2 Instrumento**

Para a quantificação de metais foi utilizado um Espectrômetro de emissão Óptica por Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP-OES) (4100 MP-AES, Agilent Technologies, Austrália) com um sistema de introdução de amostra constituído por um amostrador automático (SPS-3, Agilent Technologies, Austrália), uma bomba peristáltica de 5 vias, um nebulizador baseado na tecnologia flow blurring (OneNeb) e uma câmara de nebulização ciclônica de passagem dupla. O gás nitrogênio, responsável por alimentar o plasma e promover a nebulização, foi isolado do ar ambiente com o auxílio de um gerador de nitrogênio (4107, Agilent Technologies - China) conectado a um compressor de ar.

As condições operacionais para análise das amostras foram: potência aplicada para geração de micro-ondas de 1,0 kW e frequência de micro-ondas de 2,45 GHz (fixas para este instrumento). As velocidades da bomba peristáltica utilizadas foram de 15 rpm para a estabilização do plasma e para as leituras, e de 80 rpm para a limpeza do sistema. O tempo de integração do sinal analítico foi de 3 s. A pressão do gás de nebulização e a posição da janela de visualização (zona de observação analítica no plasma) foram otimizadas automaticamente pelo software do instrumento (MP EXPERT). O espectro de fundo foi obtido para cada comprimento de onda a partir da análise de uma solução de branco ( $\text{HNO}_3$  1,0 % (v/v) diluído em água

deionizada). As posições dos picos de emissão para cada analito foram selecionadas manualmente e subtraídas do espectro de fundo. A altura líquida do pico obtida após a essa subtração foi usada como sinal analítico.

### 2.2.3 Abordagens de calibração

Três abordagens de calibração (EC, SA e MEC) foram avaliadas na obtenção das figuras de mérito analíticas e recuperações de Ce, Co, La, Mn e Ni

Para a EC, as curvas analíticas foram preparadas utilizando pelo menos 5 padrões mono-elementares na faixa compreendida entre 1,0 - 5,0 mg kg<sup>-1</sup> (Ni e Mn), 3,0-15,0 mg kg<sup>-1</sup> Co e 5,0-15,0 mg kg<sup>-1</sup> (La e Ce) diluídas em 1,0% (v/v) HNO<sub>3</sub>. As amostras de lixiviado foram analisados após a diluição de 13000 (Ni), 730 (Mn), 297 (Co), 700 (La), 350 vezes (Ce) em 1,0% (v/v) HNO<sub>3</sub>.

Para determinação por SA, as amostras de lixiviado foram diluídas como para a EC, atingindo concentrações aproximadas de 3,0 mg kg<sup>-1</sup> (Ni e Mn), 9,0 mg kg<sup>-1</sup> Co e 10,0 mg kg<sup>-1</sup> (La e Ce). As quantidades de analito adicionadas às amostras foram 1,0, 2,0 e 3,0 mg kg<sup>-1</sup> (Ni e Mn); 3,0, 6,0 e 9,0 mg kg<sup>-1</sup> Co; e 5,0, 10,0 e 15,0 mg kg<sup>-1</sup> (La e Ce).

A determinação utilizando a MEC foi realizada segundo as mesmas diluições de amostra e adições de analito exploradas para SA.

Para a EC e a SA as medições foram baseadas nos três comprimento de onda de emissão mais sensíveis para cada analito, desconsiderando aqueles com possíveis interferências espectrais: Ni-341,476; 352,454; 351,505nm, Mn-403,076; 403,307; 403,449nm, Co-240,725; 350,228; 340,512 nm, La-394,910; 398,852; 408,672 nm e Ce-429,667; 446,021; 428,994 nm, todas as análises foram realizadas em triplicatas. A MEC foi baseada em linhas de emissão previamente selecionadas junto ao software

do instrumento, considerando a sensibilidade relativa e ausência de interferências espectrais (Tabela 1). Foram obtidas três curvas da MEC ( $C_{sam} = 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ni e Mn),  $9,0 \text{ mg kg}^{-1}$  Co e  $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (La e Ce).).

Para obtenção da faixa linear dinâmica, limite de detecção e limite de quantificação, as soluções-estoque dos metais foram diluídas em solução de ácido sulfúrico, de modo que a concentração final do ácido fosse igual à  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ .

## **2.2.4 Figuras de mérito analíticas**

### **2.2.4.1 Limites de detecção e quantificação**

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) (nível de confiança de 99,7%) foram estimados pela EC e MEC de acordo com as recomendações da IUPAC com base nos desvios padrão da solução em branco ( $n=10$ ) e nas inclinações dos gráficos de calibração, respectivamente.

**Tabela 1.1.** Linhas de emissão para a MEC selecionadas considerando a sensibilidade relativa e ausência de interferências espectrais.

Linha de emissão / nm				
Ni	Mn	Co	La	Ce
361,939 (I)	257,610 (II)	345,351 (I)	499,947 (II)	446,021 (II)
232,003 (I)	260,568 (II)	240,725 (I)	394,910 (II)	407,348 (II)
305,082 (I)	279,827 (I)	340,512 (I)	398,852 (II)	413,380 (II)
341,476 (I)	356,949 (I)	350,228 (I)	408,672 (II)	413,765 (II)
344,626 (I)	475,405 (I)	399,531 (I)	412,323 (II)	418,660 (II)
305,082 (I)	279,482 (I)	347,404 (I)	433,374 (II)	428,994 (II)
345,846 (I)	403,076 (I)	352,684 (I)	492,179 (II)	429,667 (II)
346,165 (I)	403,307 (I)	356,937 (I)	518,342 (II)	439,166 (II)
351,505 (I)	403,449 (I)	-	-	448,691 (II)
352,454 (I)	478,343(I)	-	-	456,236 (II)

\*(I) linha atômica, (II) linha iônica.

De acordo com a IUPAC, os limites de detecção e quantificação são dados pelas Equações (1.7) e (1.8):

$$LOD = 3 \times \frac{S_B}{m} \quad \text{Equação (1.7)}$$

$$LOQ = 10 \times \frac{S_B}{m} \quad \text{Equação (1.8)}$$

onde  $S_B$  é o desvio padrão de várias medições consecutivas (geralmente 10 repetições, ou mais) do sinal do branco, e  $m$  é a inclinação da curva analítica.

Os limites de detecção e quantificação também foram obtidos para a EC a partir da metodologia de propagação de erros apresentada por Long e Winefordner (1983), utilizando as Equações (1.9) e (1.10):

$$LOD = 3 \cdot \frac{\left\{ S_B^2 + S_i^2 + \left[ \left( \frac{i}{m} \right)^2 \cdot S_m^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}{m} \quad \text{Equação (1.9)}$$

$$LOQ = 10 \cdot \frac{\left\{ S_B^2 + S_i^2 + \left[ \left( \frac{i}{m} \right)^2 \cdot S_m^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}{m} \quad \text{Equação (1.10)}$$

onde:  $S_B$  é o desvio padrão do branco,  $S_i$  é a incerteza do intercepto,  $S_m$  é a incerteza da inclinação,  $i$  é o intercepto e  $m$  é a inclinação.

Os limites de detecção e quantificação também foram obtidos para MEC a partir de uma metodologia de propagação de erros apresentada por Virgilio et al., (2020(b)) para a calibração por múltiplos sinais, utilizando as Equações (1.11) e (1.12):

$$LOD = 3 \cdot \frac{C_{std} \cdot S_{Inclinação}}{(1 - Inclinação)^2} \quad \text{Equação (1.11)}$$

$$LOQ = 10 \cdot \frac{C_{std} \cdot S_{Inclinação}}{(1 - Inclinação)^2} \quad \text{Equação (1.12)}$$

onde:  $C_{std}$  é a concentração do padrão adicionada,  $S_{Inclinação}$  é o desvio padrão da inclinação.

#### 2.2.4.2 Exatidão

As recuperações de íons metálicos adicionados às amostras foram estimadas por MEC e SA com o objetivo de avaliar a exatidão das abordagens de calibração para a aplicação proposta em um estudo de adição/recuperação. Esses valores foram estimados pela subtração das concentrações dos analitos nas amostras dos valores

determinados após o spiking (Equação 1.13), e expressos como porcentagens. As concentrações adicionadas foram  $396,4 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ni),  $404,1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Mn),  $199,4 \text{ mg kg}^{-1}$  (Co),  $503,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (La) e  $496,6 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ce).

$$Rec = \frac{C_{SAM+SPIKE} - C_{SAM}}{C_{SPIKE}} \times 100\% \quad \text{Equação (1.13)}$$

onde: *Rec* é a recuperação em porcentagem;  $C_{SAM+SPIKE}$  é a concentração do analito na amostra contendo o spike em  $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $C_{SAM}$  é a concentração do analito na amostra em  $\text{mg kg}^{-1}$  e  $C_{SPIKE}$  é a concentração do spike adicionado à amostra, em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

### 2.2.4.3 Precisão

Para a MEC, a precisão foi estimada pelos coeficientes de variação de medições repetidas ( $n=10$ ) das soluções  $S_1$  (lixiviado do BM em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  mais o branco e mais o padrão do metal) e  $S_2$  (lixiviado do BM em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  mais o branco), pela diluição de 13000 (Ni), 730 (Mn), 297 (Co), 700 (La), 350 (Ce) vezes da amostra de lixiviado e tomada  $C_{std} = 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ni e Mn),  $9,0 \text{ mg kg}^{-1}$  Co,  $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (La e Ce).

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Seleção das linhas de emissão

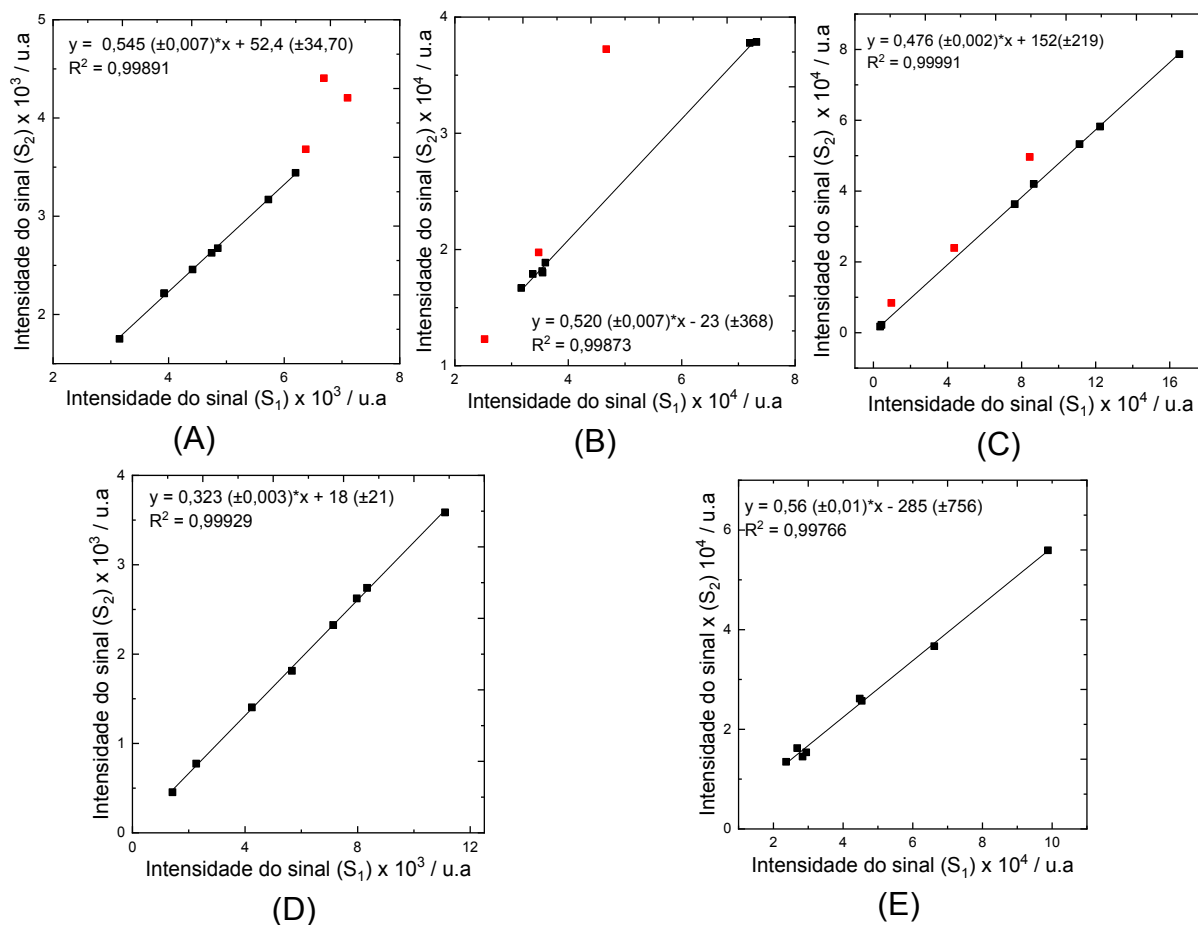
Inicialmente, foi feita a seleção de linhas de emissão suficientemente sensíveis disponíveis para cada analito, assim como aquelas com baixa ou nenhuma interferência espectral pré-identificadas com auxílio do Software do instrumento.

A partir da pré-seleção de linhas de emissão consideradas úteis para a aplicação da MEC, foram construídas curvas analíticas e uma nova seleção das linhas espectrais foi realizada. Essa seleção se baseou na linearidade da curva obtida. De modo que as linhas que não se adequaram a um perfil linear foram consideradas linhas com possíveis interferências espectrais, e foram descartadas para estudos posteriores.

A Figura 1.1 apresenta as curvas obtidas para Ce, Co, La, Mn e Ni quando o sinal de intensidade da solução  $S_2$  é plotada em função da intensidade da solução  $S_1$ .

Das doze linhas inicialmente selecionadas para a determinação do Ce utilizando a MEC (Figura 1.1A), três delas 413,765, 418,660 e 456,236 nm, cujos sinais de intensidade correspondem a 2000, 3500 e 2100, respectivamente, foram excluídas para o ajuste da curva analítica (Lawler et al., 2009; Meggers et al., 1975). Elementos da família dos lantanídeos apresentam valores de energia de volatilização e excitação semelhantes, como resultado, um grande número de linhas de emissão apresentam proximidade com linhas de emissão de outros elementos desta família, levando a possíveis fenômenos de interferência espectral. É possível que a presença de outros lantanídeos como La emitindo em 418,732 nm e Nd emitindo em 418,250 nm possam ter contribuído para a interferência espectral observada em algumas linhas do Ce. (2015; Meggers et al., 1975). Linhas de emissão de Fe em 413,776; 456,141; 418,704; e 418,780 nm também podem ter ocasionado

interferências para na análise de Ce, (Lawler et al., 2019; Nave et al., 1994).



**Figura 1.1.** Curvas de calibração multi-energia obtidas para a quantificação de (A) Ce, (B) Ni, (C) Mn, (D) La e (E) Co no lixiviado do BM em  $H_2SO_4$  3,0 mol  $L^{-1}$ . (■) Pontos não considerados para o ajuste do modelo de calibração multi-energia.

Entretanto, como pode ser observado na Figura 1.1D, nenhuma das linhas escolhidas para o La apresentou interferência espectral em um nível significativo. Neste caso, vale ressaltar que a concentração e intensidade de emissão das linhas, relativos ao metal e interferente em questão, também devem ser considerados. Uma vez que uma alta concentração do metal a ser analisado pode suprimir a interferência espectral provinda de outro elemento presente em baixa concentração em solução, mesmo que apresente linhas emissão próximas, no mesmo sentido, linhas de emissão intensas do metal a ser analisado podem suprimir a interferência espectral de linhas

menos intensas, mesmo que estas espécies interferentes estejam em uma concentração relativamente alta em relação ao metal analisado.

Para a análise de Ni (Figura 1.1B), três linhas de emissão (232,003 nm-IR=2600; 344,626 nm-IR=4800 e 345,846 nm-IR=500) das dez linhas foram excluídas (Meggers et al., 1975). Linhas de emissão do Fe em 231,851nm-IR=12000, 232,004 nm-IR=15000 e 345,830 nm-IR=5200 (Nave et al., 1994), assim como linhas de emissão do Co em 231,900 nm-IR=2500 e 344,638 nm-IR=1400 (Pickering et al, 1998) podem ter causado as interferências espectrais observadas.

Para o Ni, não foi possível obter um perfil de distribuição equidistante dos pontos para a MEC, mas foi observado que os pontos se distribuíram principalmente em dois grupos, com maior e menor intensidades relativas, o que poderia comprometer a exatidão do método, o qual é usada a MEC, uma vez que o ajuste seria sobre aproximadamente dois pontos. Apesar disso, foi possível executar um bom ajuste dos dados ao modelo, e, como será visto mais adiante, a MEC apresentou figuras de mérito adequadas.

Para a análise de Mn (Figura 1.1C), três linhas de emissão (257,610-IR=10000; 260,568-IR=1000 e 356,949 nm-IR=2200) das dez linhas selecionadas foram excluídas. (Meggers et al., 1975). Vale ser destacado que uma possível interferência por linhas de emissão de Co em 257,622nm (IR=3100), 260,572 nm (IR=390008 e 356,938 nm (IR=8800) pode ter causado a interferência espectral observada nas linhas de emissão do Mn. (Pickering et al., 1998)

Para o Co (Figura 1.1E), todas as linhas de emissão selecionadas apresentaram um bom ajuste ao modelo, e, até este ponto, não foram identificadas interferências espectrais em um nível significativo.

## 2.3.2 Figuras de mérito analíticas

### 2.3.2.1 Limites de detecção e quantificação

Quando se trata da calibração por múltiplos sinais de um mesmo analito, uma estratégia para determinar o LOD e o LOQ é tratar a solução do branco como sendo uma amostra. Assim, a concentração de metal é determinada nesta solução do branco ( $C_B$ ). Em seguida, o desvio padrão da concentração da solução do branco é obtido, uma vez que a determinação da concentração é repetida várias vezes ( $S_{C_B}$ ). Nesse caso, a solução S1 é composta pelo padrão mais o branco, e a solução S2 é o próprio branco e o modelo preconizado pela IUPAC ( $3\sigma$ ) pode então ser aplicado.

Contudo, essa abordagem pode ser inadequada para a MEC, já que considera apenas as variações na medição do branco como a principal fonte de erro (VIRGILIO et al., 2020). Na calibração por MEC, haverá a geração de muitos gráficos de calibração para calcular LOD e LOQ (tantos quanto o número de réplicas), portanto, erros devido à inclinação da curva analítica (correspondente a cada um dos gráficos de calibração) devem ser incluídos nos cálculos. Dessa forma, o cálculo dos limites de detecção e quantificação via propagação de erros se mostra mais adequado que o modelo preconizado pela IUPAC, já que leva em consideração a incerteza experimental da curva analítica e aquela provinda do preparo das soluções de padrões, de forma que as variáveis experimentais que possam vir a afetar os limites de detecção e quantificação estão incluídos no modelo (desvios do intercepto e inclinação para a EC, e desvios da inclinação para a MEC).

Os valores de LOD e LOQ obtidos para EC calculados conforme preconizado pela IUPAC são apresentados na Tabela 2. Valores calculados para MEC a partir do mesmo, *i.e.* usando  $S_{C_B}$  são apresentados na Tabela 3. Essa mesma tabela mostra

valores de LOD e LOQ calculados a partir da propagação de erros.

**Tabela 1.2.** Limites de detecção e quantificação instrumentais ( $n = 10$ ) obtidos a partir da EC para diferentes linhas de emissão de Mn, Ni, Co, La e Ce em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ . Valores calculados segundo recomendações da IUPAC ou da propagação de erros. As faixas lineares estudadas foram de  $0,100$  a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  para Co, Ni, La e Ce e de  $0,0100$  a  $50,0 \text{ mg kg}^{-1}$  para Mn.

Comprimento de onda / nm	IUPAC		Propagação de erros	
	LOD / $\text{mg kg}^{-1}$	LOQ / $\text{mg kg}^{-1}$	LOD / $\text{mg kg}^{-1}$	LOQ / $\text{mg kg}^{-1}$
Mn 403.076	0,001	0,003	0,4	1
Mn 403.307	0,0009	0,003	0,4	1
Mn 403.449	0,0008	0,003	0,5	2
Ni 361.939	0,005	0,02	0,7	2
Ni 341.476	0,002	0,01	0,6	2
Ni 352.454	0,004	0,01	0,5	2
Co 340.512	0,006	0,02	1	4
Co 350.228	0,007	0,02	1	4
Co 347.404	0,006	0,02	0,9	3
Ce 413.380	0,2	0,7	0,4	1
Ce 428.994	6	20	6	21
Ce 446.021	0,2	0,6	0,3	1
La 394.910	2	7	2	7
La 408.672	0,01	0,04	0,3	1
La 433.374	0,01	0,02	0,8	3

**Tabela 1.3.** Limites de detecção e quantificação instrumentais ( $n = 10$ ) calculados para a MEC na determinação de Mn, Ni, Co, La e Ce em solução de  $H_2SO_4$   $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ . Valores calculados segundo recomendação da IUPAC (utilizando  $S_{CB}$ ) e segundo a propagação de erros. As concentrações dos padrões da MEC ( $C_{std}$ ) foram de 0,500; 1,50; 0,500; 2,50 e 5,00  $\text{mg kg}^{-1}$  para Ni, Co, Mn, La e Ce, respectivamente.

Elemento	Propagação de erros		IUPAC ( $S_{CB}$ , $n=10$ )	
	LOD / $\text{mg kg}^{-1}$	LOQ / $\text{mg kg}^{-1}$	LOD / $\text{mg kg}^{-1}$	LOQ / $\text{mg kg}^{-1}$
Ni	0,01	0,05	0,01	0,05
La	0,02	0,06	0,02	0,06
Mn	0,001	0,003	0,001	0,003
Ce	0,4	1	0,4	1
Co	0,06	0,2	0,06	0,2

Conforme observado aqui e, em um estudo publicado anteriormente (VIRGILIO et al., 2020), a MEC apresentou valores de LOD e LOQ mais altos em comparação com EC (mesmo para linhas de menor intensidade) quando utilizado a recomendação da IUPAC para estimativa de LOD e LOQ. Isso se deve, principalmente, ao fato de que para a MEC, várias linhas de emissão são utilizadas. Logo, uma maior faixa espectral é empregada e conseqüentemente o ruído associado a essa é incluído no modelo de calibração. Além disso, várias curvas analíticas são usadas no cálculo da MEC (o que gera um maior erro global), enquanto apenas uma curva analítica é utilizada para a EC.

Independente dos valores de LOD calculados e considerando que o MIP-OES é relativamente menos tolerante a altas concentrações de sólidos dissolvidos quando comparado a outras técnicas (*i.e.* espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), ICP-OES), os altos teores de metais presentes nas amostras analisadas neste estudo permitiram um nível de diluição suficientemente alto para evitar qualquer problema de detecção.

Os valores de LOD e LOQ obtidos para EC a partir das metodologias da IUPAC e de propagação erros apresentaram uma diferença considerável entre si para a maioria das linhas utilizadas. Maiores valores de LOD obtidos segundo a metodologia de propagação de erros já eram esperados, uma vez que essa leva em consideração não apenas os desvios provindos do branco, mas também as incertezas provindas da inclinação e intercepto.

No presente trabalho, a maior fonte de incerteza para EC provém da incerteza na estimativa do intercepto (Tabela 1.4). O efeito da incerteza do intercepto é ampliado quando as concentrações dos padrões utilizados para elaboração das curvas analíticas estão muito acima do valor LOD, porque, para o modelo linear aplicado, a amplitude dos limites de confiança do intercepto tende a aumentar à medida que os pontos se afastam do ponto central da curva (Miller and Miller., 2000). E de fato, linhas com uma baixa sensibilidade apresentaram valores de LOD próximos quando calculados segundo os dois procedimentos. Como, por exemplo, a linha de emissão em 413,380 nm do Ce apresentou valores de LOD iguais a 0,2 e 0,3 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 3) segundo os procedimentos IUPAC e de propagação de erros, respectivamente. Devido a sua menor sensibilidade, espera-se que as concentrações utilizadas para construir a curva analítica estejam mais próximos ao LOD desta linha do que de linhas de maior sensibilidade.

Como observado na Tabela 1.4, é notável que a maior fonte de incerteza provém do desvio do intercepto para todos os três ajustes demonstrados. Esse alto desvio obtido para os valores de intercepto foram a provável fonte de incerteza responsável pelos altos valores de LOD obtidos segundo a metodologia de propagação de erros em comparação com os dados obtidos segundo a metodologia IUPAC (Tabela 2) para EC.

**Tabela 1.4.** Dados de regressão linear obtidos a partir da construção da curva analítica para o Mn determinado pela EC.

Linha de emissão (nm)	Intercepto	Inclinação (mg <sup>-1</sup> kg)	R <sup>2</sup>	S <sub>B</sub> / (u.a)
294,920	217±140	2263±7	0,9999	40
259,372	823±611	12948±32	0,9999	27
257,610	1923±838	13415±44	0,9999	59
403,307	3009±4257	30806±224	0,9995	9
403,076	6435±5537	44794±291	0,9996	15

Para a MEC, os valores de LOD e LOQ obtidos pelo procedimento da IUPAC e propagação de erros não apresentaram diferenças significativas para os metais nas condições aqui estudadas. Como a matriz em cada uma das soluções de calibração utilizadas para MEC é a mesma (compatibilização de matriz), não há diferença em cada um dos fundos analíticos e o intercepto é o mesmo. Dessa forma, o valor do intercepto (e por consequência a incerteza relacionada a este) não entra na equação da MEC (Equação 1.6). Considerando os dados mostrados na Tabela 1.4, o que seria a maior fonte de incerteza no cálculo do LOD é neutralizado na MEC, o que pode ajudar a explicar os valores próximos obtidos para os cálculos segundo a IUPAC e segundo a propagação de erros (Tabela 1.3).

### 2.3.2.2 Exatidão

Elementos que possuem um baixo potencial na primeira ionização (ou seja,  $E_{ion} < 6$  eV) podem causar efeitos de matriz pronunciados no plasma de micro-ondas, especialmente quando comparado a um plasma de Ar acoplado indutivamente (Polyakova e Pelipasov., 2020). Elementos como K ( $E_{ion} = 4,3$  eV) e Na ( $E_{ion} = 5,1$  eV), geralmente usados como eletrólitos nas BNiMH, podem alterar as condições do plasma e no equilíbrio íon-átomo (Serrano et al., 2019). Além disso, embora a maioria dos trabalhos tenha demonstrado efeitos de matriz causados por metais alcalinos, espera-se que qualquer elemento com  $E_{ion} < 6$ eV apresente os mesmos efeitos, de modo que a alta concentração de La ( $E_{ion} = 5,6$  eV) e Ce ( $E_{ion} = 5,5$  eV), até 20% m/m o anodo de NiMH (EBIN et al., 2018)., levará a problemas semelhantes.

Experimentos preliminares demonstraram a necessidade de compatibilização de matrizes para determinações de La, Ce e Mn mesmo após uma diluição de amostra de 1000 vezes. Devido à sua capacidade inerente de compatibilização de matrizes, SA e MEC foram avaliados para contornar os efeitos de matriz na análise dos lixiviados. As recuperações dos analitos adicionados às amostras de lixiviado foram avaliadas para diferentes linhas de emissão recomendadas para determinação dessas espécies, conforme mostrado na Tabela 5. Exceto para La, MEC produziu recuperações adequadas (dentro de  $91 \pm 7$  e  $108 \pm 5$  %) para todos os analitos, o mesmo sendo observado pela SA para a maioria das linhas de emissão. No entanto, é notável a pobre recuperação (de  $64 \pm 5$  a  $134 \pm 2$  %) alcançada pela SA a partir de intensidades de emissão medidas em Ni 351,505 e Ni 346,165 nm; Mn 279,482, Ce 439.166, Ce 407,348 e Ce 413,380 nm; e Co 356,937 Co 399,531 e 352,684 nm.

**Tabela 1.5.** Experimentos de adição e recuperação para a determinação de metais em lixiviado do pó das baterias níquel metal hidreto (BM) em  $H_2SO_4$  3,0 mol  $L^{-1}$  utilizando a SA e a MEC. Valores apresentados como média ( $C_{CAL}$ ) e desvio padrão (SD),  $n = 3$ . SPIKE representa a concentração de analito adicionada à amostra.

Calibração / Linha	Spike (mg kg <sup>-1</sup> )	Obtido (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
SA (Ni 305,082)	396,4	418±19	105±5
SA (Ni 361,939)		450±38	114±10
SA (Ni 341,476)		411±36	104±9
SA (Ni 351,505)		476±40	120±10
SA (Ni 352,454)		412±26	104±6
SA (Ni 346,165)		257±18	64±5
MEC		460±22	103±4
SA (Co 240,725)	199,4	209±17	105±9
SA (Co 340,512)		201±7	102±4
SA (Co 345,351)		216±16	108±8
SA (Co 347,404)		214±8	107±4
SA (Co 350,228)		198±20	99±10
SA (Co 352,684)		262±11	132±5
SA (Co 356,937)		160±14	80±7
SA (Co 399,531)	404,1	172±23	86±12
MEC		236±11	108±5
SA (Mn 475,405)		401±13	101±3
SA (Mn 279,827)		437±14	108±3
SA (Mn 279,482)		492±8	122±2
SA (Mn 403,076)		431±15	107±3
SA (Mn 403,307)		440±21	109±5
SA (Mn 403,449)	496,6	438±16	108±3
MEC		438±21	108±5
SA (Ce 439,166)		409±72	82±14
SA (Ce 407,348)		667±13	134±2
SA (Ce 413,380)		392±26	79±5
SA (Ce 428,994)		445±39	90±7
SA (Ce 446,021)		450±20	91±4
SA (Ce 448,691)	503,0	472±13	95±2
MEC		452±38	91±7
SA (La 394,910)		305±3	60±1
SA (La 398,852)		428±13	85±3
SA (La 408,672)		321±14	64±3
SA (La 412,323)		337±9	67±2
SA (La 433,374)		314±8	62±2
SA (La 492,179)	322±8	351±9	70±2
SA (La 518,342)		322±8	64±2
MEC		325±6	65±1

Para a maioria das linhas com valores de recuperação inadequados, observou-se intensa emissão de fundo, dificultando, inclusive a seleção da região da linha de base. A banda de emissão NH (pico em 336 nm) se sobrepõe à região de emissão Ni 351.505, Ni 346.165, Co 356.937 e Co 352.684, assim como a banda de emissão NO (pico a 280 nm) se sobrepõe à linha de emissão Mn 279.482 e bandas  $N_2^+$  (350 a 475 nm) sobrepõem as linhas de emissão Co 399.531, Ce 439.166, Ce 407.348 e Ce 413.380 nm. Essas espécies provêm da dissociação do  $N_2$  molecular em átomos de N e das reações químicas da água e seus produtos de degradação com o gás de plasma. Nesse sentido as linhas de emissão próximas a essas regiões são mais suscetíveis a flutuações no sinal, causadas, por exemplo, por oscilação nos fluxos de gás de amostra ou de arraste, justificando a fraca recuperação dessas linhas de emissão (Polyakova e Pelipasov., 2020). Esses efeitos de fundo foram menos relevantes para as linhas de emissão mais sensíveis, o que resultou em melhores valores de recuperação. Por exemplo, a linha de emissão Ce 446,021 nm (intensidade relativa = 20225) rendeu uma melhor recuperação (91,4%) do que a linha Ce 439,166 nm (recuperação = 82%, intensidade relativa = 13959). Essa comparação considera as intensidades relativas fornecidas pelo software do instrumento.

Conforme observado na Tabela 1.5, nem SA nem MEC produziram recuperações adequadas para La, e é notável que as recuperações por SA em diferentes linhas de emissão, bem como para MEC, foram próximas a 60%. Isso caracteriza a presença de um erro proporcional e evidencia uma interferência, que, como tal, não é compensada pelos procedimentos de calibração de compatibilização de matrizes. Uma hipótese é que a interferência foi causada pela alta concentração de sulfato, que gerou espécies refratárias que dificultaram a atomização do lantânio.

Com o objetivo de contornar esse efeito, o lixiviado foi reprocessado sob

diluição maior (2, 4 e 6 vezes maior do que no experimento anterior), e os dados são apresentados na Tabela 1.6.

Para o primeiro fator de diluição aplicado (877 vezes), observou-se uma melhora nítida nos valores de recuperação obtidos, se comparados aos apresentados na Tabela 5. Aqui, apenas duas linhas não apresentaram valor de recuperação satisfatório para a SA. A recuperação de La igual a 110 % foi obtida utilizando-se a MEC. Na sequência, para o segundo fator de diluição aplicado (1805 vezes), apenas a linha 394,910 nm apresentou um valor para recuperação insatisfatório para a SA. A recuperação de La foi 100,7 % quando a MEC foi empregada para a quantificação. Por fim, para o fator de diluição igual 2650 vezes, todas as linhas de emissão apresentaram recuperações satisfatórias de La para a SA (em média 96 %) e para a MEC (92,2%).

Dessa forma, a diluição melhorou notavelmente as recuperações alcançadas pela MEC, bem como pela SA (com diluições maiores), corroborando a hipótese de interferência do sulfato. Mesmo com a diluição de 1805 vezes, as concentrações do analito no lixiviado da amostra foram pelo menos 10 vezes maiores do que o LOQ.

**Tabela 1.6.** Experimentos de adição e recuperação para a determinação de La em do pó das baterias níquel metal hidreto (BM) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando a SA e a MEC. Valores apresentados como média ( $C_{\text{CAL}}$ ) e desvio padrão (SD),  $n = 3$ . SPIKE representa a concentração de analito adicionada à amostra.

Calibração / Linha	Spike ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Obtido ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recuperação (%)
SA (La 394,910)	877-vezes diluído	5,7±0,2	114±4
SA (La 398,852)		6,0±0,1	121±2
SA (La 408,672)		5,0±0,2	99±5
SA (La 412,323)		4,8±0,6	97±12
SA (La 433,374)		4,3±0,7	85±14
SA (La 492,179)		5,1±0,6	103±11
SA (La 499,947)		6,3±0,5	127±10
SA (La 518,342)		4,7±0,3	93±5
MEC		5,5±0,3	110±5
SA (La 394,910)		1805- vezes diluído	3,6±0,8
SA (La 398,852)	4,9±0,1		99±2
SA (La 408,672)	4,9±0,2		99±4
SA (La 412,323)	5,2±0,1		106±2
SA (La 433,374)	4,7±0,1		95±2
SA (La 492,179)	5,0±0,4		101±8
SA (La 499,947)	5,1±0,2		103±4
SA (La 518,342)	4,4±0,2		89±4
MEC	5,0±0,2		100±4
SA (La 394,910)	2650- vezes diluído		4,80±0,01
SA (La 398,852)		4,9±0,1	97±2
SA (La 408,672)		4,9±0,2	96±5
SA (La 412,323)		4,6±0,3	92±5
SA (La 433,374)		4,6±0,1	91±2
SA (La 492,179)		5,0±0,1	99±2
SA (La 499,947)		4,9±0,2	97±4
SA (La 518,342)		4,8±0,2	95±4
MEC		4,5±0,2	92±2

$C_{\text{SPIKE}}$  é a concentração do padrão adicionados (spikes).

### 2.3.3 Repetibilidade

A precisão da MEC e da SA foi avaliada pelos coeficientes de variação de determinações replicadas ( $n=10$ ). Os resultados obtidos para MEC foram de 5,8% (Ce), (Co), 2,3%, ), 2,0% (La), 1,8% (Mn) e 2,5% (Ni), comparáveis aos obtidos por SA, 1,6% (Ce), 1.9 % (Co), 2,8% (La) e 2,8%, 1,2% (Mn) e 1,8% (Ni).

### 2.3.4 Avaliação da exatidão

Os resultados obtidos na determinação dos diferentes íons metálicos nas amostras de lixiviados por EC, SA e MEC foram comparados no gráfico boxplot (Figura 1.2), que mostra as concentrações determinadas em diferentes linhas de emissão por EC e SA, bem como a partir de gráficos MEC obtidos a partir de diferentes concentrações padrão em  $S_1$ .

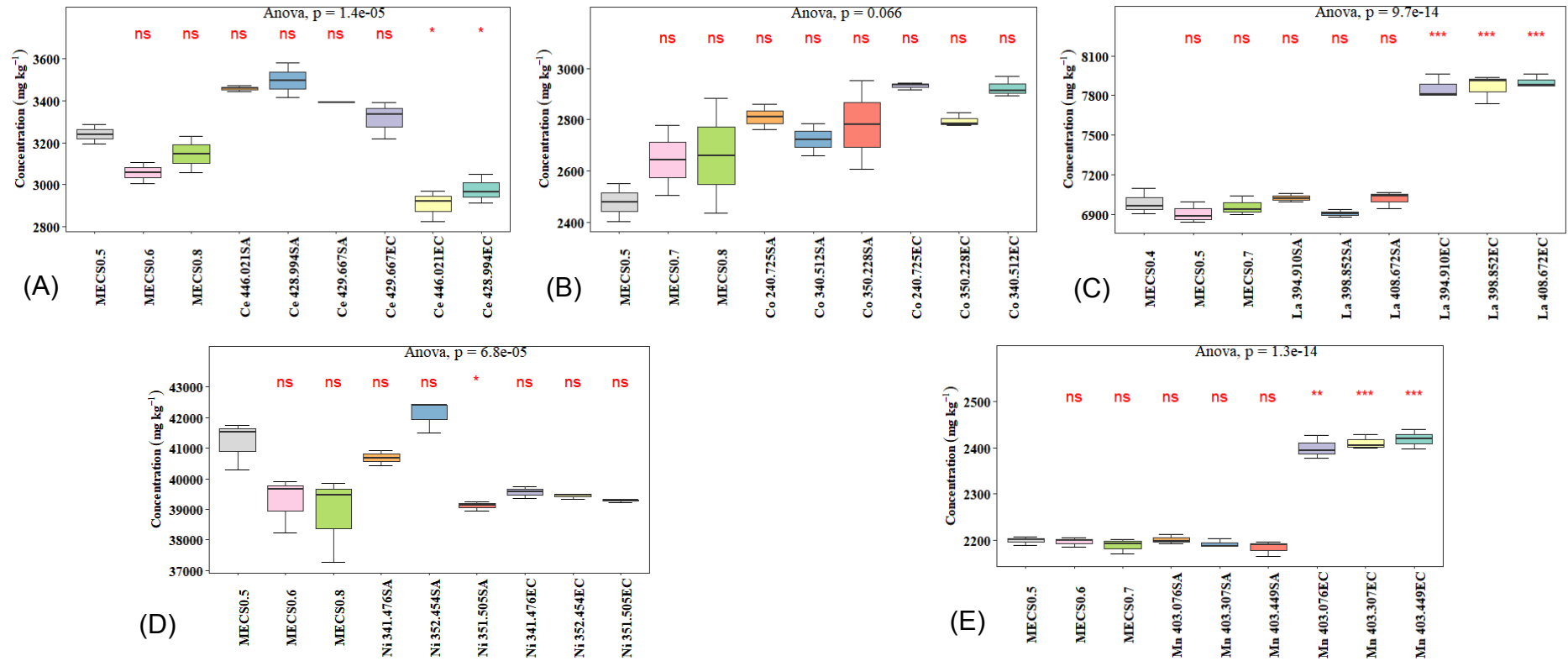
A análise de variância (ANOVA) foi explorada para avaliar as diferenças estatísticas entre as calibrações, bem como entre os resultados obtidos a partir de diferentes linhas de emissão (para EC e SA) e inclinações gráficas (para MEC). O teste de Student também foi explorado como um teste post hoc para identificar as diferenças apontadas pela ANOVA. A concentração do analito determinada pela MEC usando o menor valor da inclinação foi tomada como referência para comparação.

Para Mn, Co, Ce e La, não foram observadas diferenças significativas entre SA (em diferentes linhas de emissão) e os diferentes gráficos MEC. Esta relação está associada a compatibilização de matrizes inerente a estas calibrações, que efetivamente contornam os efeitos de matriz. As concentrações de níquel determinadas pela MEC foram diferentes das encontradas pela SA para apenas uma linha analítica (351,505 nm), o que era esperado pela fraca recuperação avaliada anteriormente (120%).

As concentrações de Ni e Co obtidas por EC concordaram com os resultados obtidos por SA e MEC, independentemente do comprimento de onda medido. Para o Ni, essa boa concordância se deve como resultado da supressão do efeito matriz devido à alta diluição da amostra (cerca de 20.000 vezes).

Para a determinação de La e Mn, a EC não mostrou compatibilização com SA e MEC para nenhuma das linhas de emissão avaliadas. Como mostrado

anteriormente, uma maior diluição foi o suficiente para eliminar efeitos de interferência química presentes na determinação de La, levando a valores adequados de recuperação. Porém, mesmo com um fator de diluição de aproximadamente 2650 vezes, efeitos de matriz ainda presentes podem ter contribuído com a não concordância entre os valores determinados utilizando a EC e a SA e MEC nas determinações de La. Uma vez que a EC não é capaz de eliminar esses efeitos, por não fazer a compatibilização de matriz como na SA e na MEC.



**Figura 1.2.** Quantificação de Ce (A), Co (B), Ni (C), La (D) e Mn (E) no do pó das baterias níquel metal hidreto (BM) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,0 mol L<sup>-1</sup> empregando a EC, SA (em três linhas de emissão) e MEC (em três valores de inclinação); MECS0.3, MECS0.4, MECS0.5, MECS0.6, MECS0.7 e MECS0.8 representam o valor aproximado da inclinação obtida para cada curva analítica construída utilizando a MEC. (MECS0.3 equivale a uma inclinação igual aproximadamente a 0,3; e assim sucessivamente). Comparação com o a MEC utilizando o menor valor de inclinação; ns = não significativo ( $p > 0.05$ ); \*, \*\* e \*\*\* representam 95% ( $p < 0.05$ ), 99,9% ( $p < 0.01$ ) e 99,99 % ( $p < 0.001$ ) de significância, respectivamente

## 2.4 CONCLUSÕES

Foi demonstrada a viabilidade da determinação de Ni, Mn, Co, La e Ce em lixiviados sulfúricos de pó de baterias Ni-metal hidreto (BM) por espectrometria de emissão óptica por plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES), o que é vantajoso devido à compatibilidade ambiental e custo-benefício desta técnica espectroanalítica no contexto da alta demanda analítica do processo de reciclagem de metais críticos de resíduos eletroeletrônicos. A necessidade de uma abordagem de calibração adequada para obter resultados confiáveis também foi demonstrada. Mesmo com a alta diluição da amostra, os efeitos da matriz dificultaram a determinação por calibração por padrão externo (EC), sendo necessárias abordagens de calibração envolvendo compatibilização de matriz. Melhores resultados foram alcançados pela calibração por multi-energia (MEC). Considerando que resultados imprecisos foram obtidos pela calibração por adição de padrões (SA) em função da linha de emissão selecionada. A MEC se destacou em relação à SA por ser uma abordagem de calibração mais prática e sustentável, exigindo que apenas duas soluções sejam preparadas a partir de amostra e padrão/diluyente. Embora um limite de detecção e de quantificação mais alto tenha sido obtido para a MEC em comparação aos obtidos para a EC, esse aspecto não é crítico, considerando que o principal objetivo ao usar a MEC é a melhoria na exatidão, assim como, as quantidades relativamente altas de metal nos lixiviados de baterias NiMH permitiram um alto nível de diluição.

### **3 CAPÍTULO II – Recuperação de lantanídeos com alta pureza utilizando solvente eutéctico hidrofóbico**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Os lantanídeos (LN) são atualmente essenciais em setores de alta tecnologia, presentes na indústria automotiva, aeroespacial, energias renováveis, defesa, médica, etc (Lie et al., 2023). Entretanto, a disponibilidade geopolítica dessa classe de elementos como matérias-primas primárias está altamente concentrada em alguns países, como a China, responsável pelo fornecimento de 86 % dos recursos de lantanídeos no mundo. Consequentemente, devido à alta importância econômica e ao risco de escassez decorrente de possíveis restrições no seu fornecimento, os LN foram classificados como matérias-primas críticas (CRM) pela União Europeia (2022). Entretanto, a mineração urbana surge como uma via interessante para mitigar a escassez de CRM em países que possuem um déficit em recursos primários destes elementos. Neste cenário, os CRM contidos nos materiais pós-consumo, principalmente resíduos eletroeletrônicos (e-waste), são novamente inseridos na cadeia produtiva na forma de recursos secundários, diminuindo a necessidade de importação de CRM (Lu et al., 2021).

Dentre os vários tipos de e-waste, as baterias níquel metal-hidreto (NiMH) se mostram como uma fonte promissora de CRM. Essas baterias são compostas por 36-42, 25, 4 e 8-10 % (m/m) de Ni, Fe, Co e lantanídeos, respectivamente (Ebin et al., 2018).

Na literatura, são relatados diferentes processos para reciclar BNiMH: pirometalúrgico (Maroufi et al., 2018; Jiang et al., 2015; Tang et al., 2013), hidrometalúrgico (Lie et al., 2021; Meshram et al., 2017; Hosseini et al., 2017; Petranikova et al., 2017; Ahn et al., 2020), e biometalúrgico (RasouLNia et al., 2021). O processo hidrometalúrgico é considerado mais sustentável, além de apresentar

maior: seletividade, eficiência e gama de produtos finais (Ahn et al., 2020).

O emprego de processo pirometalúrgico aplicado para a reciclagem de resíduos de BNiMH é focado, principalmente, na obtenção de ligas de aço de níquel-ferro ou de níquel-cobalto. Entretanto, esse processo leva a perda e desperdício de elementos terras raras (REE) por serem fundidos à escória, e esta ser comumente utilizada na pavimentação de estradas (Maroufi et al., 2018; RasouLNia et al., 2021). Por outro lado, o emprego do processo hidrometalúrgico permite a recuperação individual de REE.

No processo hidrometalúrgico, em um primeiro momento, os resíduos de BNiMH são submetidos a uma etapa de lixiviação, onde há a dissolução (lixiviação) dos compostos presentes nos resíduos (Akcil et al., 2021). A lixiviação dos resíduos de BNiMH foi realizada com ácidos inorgânicos, tais como  $\text{HNO}_3$  (Vargas et al., 2021),  $\text{HCl}$  (Petranikova et al., 2017) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Jha et al., 2021). Ou ainda, em lixiviações sequenciais onde mais de um ácido é empregado (Lie et al., 2021). O uso de ácidos orgânicos, como acético, láctico e tartárico (Gajda et al., 2017), solvente eutético (Landa-Castro et al., 2020) e água em temperatura subcrítica também têm sido reportados. Uma vez obtido, o lixiviado rico em íons metálicos, este é submetido a etapa de extração/separação para obtenção do(s) metal(is) de interesse. Esta etapa pode ser realizada por diferentes técnicas como precipitação (Lie et al., 2021), extração por solvente (extração líquido-líquido) (Petranikova et al., 2019), deposição eletroquímica (Santos et al., 2012), adsorção (Gasser et al., 2013), ou combinação dessas técnicas (Jha et al., 2021; Tanong et al., 2017). Entretanto, a extração por solvente tem sido a mais utilizada, principalmente por promover a recuperação de uma gama maior de metais (Narbutta., 2020)

Apesar de bons resultados na utilização da extração por solvente, grande parte

dos trabalhos envolvem o uso de solventes orgânicos, que possuem a desvantagem de serem tóxicos, voláteis, inflamáveis, e, muitas vezes, apresentam difícil reutilização. De tal forma que pesquisas têm sido extensivamente realizadas para melhorar a compatibilidade da extração líquido-líquido com os princípios da química verde (Clarke et al., 2018; Picot-Allain et al., 2021).

O solvente eutético profundo (DES), descrito pela primeira vez em 2003 por Abbot e colaboradores (Abbott et al., 2003), possui características interessantes, como propriedades ajustáveis conforme a escolha dos componentes envolvidos em seu preparo, podendo apresentar também a não inflamabilidade, pressão de vapor desprezível, baixo custo, baixa toxicidade e bom índice de biodegradabilidade. Portanto, o DES é um excelente candidato para ser usado como solvente em extração líquido-líquido mais ambientalmente amigável para a reciclagem de metais.

Como sugerido no trabalho de Martins (2019), DES é uma mistura na qual a temperatura do ponto eutético observado é inferior à de uma mistura ideal. Esse desvio da idealidade tem sido relatado pela forte contribuição de ligações de hidrogênio presentes entre o par ácido/base (el Achkar et al., 2021). Porém, apenas a presença de fortes ligações de hidrogênio não deve ser utilizada para o uso do termo “profundo”.

Os primeiros solventes eutéticos (ES) descritos ainda apresentavam características que os tornavam pouco aplicáveis a processos de extração líquido-líquido. A alta hidrofiliabilidade de alguns compostos utilizados em seu preparo tornavam esses solventes instáveis em meios aquosos, limitando o seu uso. Além disso, assim como em líquidos iônicos, a presença de interações coulômbicas resultam em líquidos com viscosidade relativamente alta (Gilmore et al., 2018; Cao et al., 2021).

van Osch e colaboradores (2016), obtiveram alguns solventes eutéticos

hidrofóbicos (HES) a partir da fusão de sais de amônio quaternário de cadeia longa com ácidos carboxílicos pouco solúveis em água. Essa nova classe de solvente eutético ampliou as possibilidades do uso de solvente eutético na extração líquido-líquido (Cao et al., 2021). E diferentemente dos DES até então apresentados, onde as ligações iônicas eram dominantes, no HES interações fracas, como ligações de hidrogênio ou outras interações não covalentes, como ligações de halogênio e van der Waals são predominantes (Abranches e Coutinho, 2022; Peloquin et al., 2021; Percevault et al., 2020; Schaeffer et al., 2021). Desde então, tem crescido o número de investigações com o intuito de obter novos HES e aplicá-los para a extração de íons metálicos (Cao et al., 2021).

Vale ressaltar que o uso da abordagem de se liquefazer o extratante na forma de um solvente eutético supera os problemas de solubilidade encontrados em sistemas de extração convencionais, pois torna redundante o uso de solventes. Frações molares de moléculas extratoras acima de 0,5 podem ser facilmente obtidas, conseqüentemente, uma maior carga de espécies tende a ser extraída (Gilmore et al., 2018; Schaeffer et al., 2020; Vargas et al., 2021). Além disso, a estruturação fornecida pelo grande número de ligações de hidrogênio no HES, comporta uma quantidade significativa de espécies polares e suprime a formação da terceira fase que dificulta o (LLE) tradicional em cargas de metal mais altas (Vargas et al., 2021).

O primeiro trabalho envolvendo a partição de íons metálicos por meio de HES foi publicado em 2016 por Tereshatov e colaboradores (Tereshatov et al., 2016). Os autores avaliaram a partição de índio em um meio contendo ácido clorídrico e um HES composto por um sal de amônio quaternário de cadeia longa e mentol como aceptores de ligação de hidrogênio, mais ácidos carboxílicos como doadores de ligação de

hidrogênio.

A partir de então, a abordagem mais comum na elaboração e aplicação dos HES para extração de íons metálicos, tem sido baseada na seleção de uma espécie com propriedades extratora conhecidas em combinação com outra espécie que possibilite a formação da mistura eutética, de preferência uma espécie abundante, de baixo custo, boa estabilidade e que esteja em acordo com a química verde (terpenos, ácidos graxos, etc).

Na extração líquido-líquido de íons metálicos contidos em lixiviados de resíduos de baterias NiMH são citados os extratores organofosforados: ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) (Agarwal et al., 2019), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (Cyanex 272) (Ahn et al., 2020), tributil fosfato (TBP) (Petranikova et al., 2017), um extratante comercial composto por quatro tipos de óxidos de trialquilfosfinas com fórmula geral de  $R_3PO_4$  (14%),  $R_2R'PO$  (42%)  $RR'_2PO$  (31%) e  $R'_3PO$ (8%), onde R denota n-octil e R' denota grupos n-hexil (Cyanex 923) (Larsson et al., 2013), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfônico (Cyanex 301) (Petranikova et al., 2019) e ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (PC88A) (Jha et al., 2021).

O sucesso e amplo uso de extratantes organofosforados empregados na extração de íons metálicos levou a obtenção de HES pela mistura de óxido de trioctilfosfina (TOPO) com ácidos graxos, álcoois ou terpenos, como o timol e mentol (Schaeffer et al., 2020).

O TOPO é um extrator onipresente em processo hidrometalúrgico devido à alta eficiência de extração de íons metais, como, por exemplo, os LN. No entanto, a solubilidade do TOPO é limitada nos solventes orgânicos tipicamente utilizados, como no caso do querosene (0,1-0,2 mol L<sup>-1</sup>) (Watson et al., 1998), restringindo a capacidade de extração do sistema líquido-líquido.

Em um primeiro trabalho utilizando TOPO para a obtenção de um HES, Gilmore e colaboradores mostraram que o urânio pode ser seletivamente extraído a partir de um meio aquoso ácido. Os autores ressaltaram que o HES obtido apresentava baixa viscosidade e a concentração de TOPO podia chegar a 80 % (m/m) no solvente (Gilmore et al., 2018).

Liu e colaboradores demonstraram a alta eficiência na extração seletiva de Pt, utilizando HES formado por TOPO e 1-butanol. Os autores chamaram a atenção para a aplicabilidade deste sistema para extrair analitos a partir de fontes secundárias (Liu et al., 2021).

HES obtidos pela mistura de TOPO e timol, TOPO e ácido decanóico, e ácido hidrocínâmico com ácido cáprico foram utilizados para extrair Pt(IV), Pd(II), Fe(III), Cu(II) e Co(II) a partir de soluções de ácido clorídrico (Schaeffer et al., 2020).

Em outro trabalho, HES obtido pela mistura de TOPO e dodecanol foi utilizado para extrair Fe(III) e Sm(III) de lixiviado sintético de ímãs de SmCo. Ambas as espécies foram 99 % extraídas para a fase eutética (Ni et al., 2021). Mais recentemente, envolvendo a recuperação de metais presentes em acumuladores de carga. Milevskii et al., (2022) utilizaram HES obtido a partir da mistura de sal de amônio quaternário comercial (Aliquat 336) e L-mentol para a separação de metais presentes em um lixiviado sintético de baterias íons-Li. Os autores destacaram a alta eficiência de extração do Li(I) e a reutilização do HES.

As investigações sobre a obtenção e emprego de HES para a extração de LN é promissora. Porém, incipiente, sendo relatado apenas um trabalho na literatura, o qual investiga individualmente e detalhadamente a partição de LN em sistema bifásico (BS) constituído por fase aquosa ácida e fase de HES (TOPO + ácido decanóico) (Favero et al., 2023). Os autores demonstraram que a extração dos LN é influenciada

pelo cátion metálico, fração molar de TOPO e da concentração de  $\text{HNO}_3$ . Portanto, é necessário ampliar os conhecimentos sobre a utilização de HES e o mecanismo de partição dos íons metálicos afim de ampliar as aplicações visando preencher a lacuna existente, que é a utilização do HES na extração de metais a partir de lixiviados autênticos de resíduos de eletroeletrônicos. Uma vez que as aplicações tem se detido para a extração de íons metálicos a partir de soluções aquosas ácidas que mimetizam lixiviados ácidos de resíduos (lixiviado sintético). Dessa forma, neste trabalho um HES a base de TOPO e ácido decanóico (DA) já apresentado na literatura (Schaeffer et al., 2020) foi pela primeira vez aplicado para extrair eficientemente LN a partir de lixiviados autênticos de BNiMH sem a necessidade de diluição.

## 3.2 EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Reagentes e soluções de amostras

Água deionizada com resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  (Milli-Q®, Millipore, EUA) e ácido nítrico (VETEC, Brasil) foram usados para preparação de soluções padrão e dissolução de amostras. Os lixiviados da amostra foram diluídos com  $\text{HNO}_3$  a 1,0% (v/v). Soluções estoque referência mono-elementares de Ce, La, Mn, Ni e Co (Specsol, Brasil) foram utilizadas no preparo de soluções padrão.

Óxido de trioctilfosfina (99 %) e ácido decanóico (DA) (98 %), fornecidos pela Merck, Alemanha, foram usados para o preparo do HES.

NaOH (99%) e Ácido oxálico dihidratado (99%) fornecidos pela Merck (Alemanha) foram utilizados para promover a precipitação seletiva dos lantanídeos.

$\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) fornecido pela Dinâmica (Brasil) foi utilizado para promover a oxidação seletiva de Ce.

Para a lixiviação do pó das baterias níquel metal hidreto (BM) foram utilizados  $\text{HNO}_3$  (65 %) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99 %) adquiridos da VETEC, (Brasil) e ácido metanossulfônico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) (99,5%) adquirido pela Êxodo (Brasil).

### 3.2.2 Análises elementares

A quantificação dos metais foi realizada por espectrometria de emissão ótica por plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES) (MP-AES 4100 - Agilent Technologies, USA) e por Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (iCAP™ 7200 - Thermo Fisher, Reino Unido) utilizando a calibração por adição de padrões em curvas multi-elementares.

A diluição das amostras e o preparo dos padrões, foi realizada por meio da pesagem das soluções estoque e dos diluentes utilizando uma balança Shimadzu –

Filipinas (AY220) com precisão de  $\pm 0,0001$  g.

### **3.2.3 Caracterização do pó de baterias níquel metal hidreto**

#### **3.2.3.1 Obtenção do pó de baterias níquel metal hidreto**

Foram adquiridas doze unidades de baterias NiMH modelo FX-AA28LB4 da marca FLEX. As baterias foram completamente descarregadas e desmanteladas com o auxílio de ferramentas manuais. As partes plásticas e metálicas, como capa e invólucro, foram primeiramente separadas do material ativo (ânodo e cátodo). O material ativo das baterias (ânodo) foi cuidadosamente raspado das grades metálicas e separador polimérico, obtendo-se uma pasta de coloração negra, que foi lavada em suspensão com água sob agitação magnética por três vezes em razão 1/10 (m/v). O material lavado foi seco em estufa à 120°C por 4 horas e macerado em almofariz e pistilo de ágata até a obtenção de um pó preto (BM).

#### **3.2.3.2 Difração de raios-X**

As estruturas cristalinas presentes no BM foram determinadas por Difração de Raios-X para amostras em pó (XRD), utilizando um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000. Foi utilizada radiação Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,5406$  Å), 40 kV, 40 mA. A faixa de varredura  $2\theta$  utilizada foi de 2 a 70°, com um passo de varredura de 0,02°s<sup>-1</sup>.

### **3.2.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva acoplado à microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia e composição química superficial do BM foram determinados por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-EDS). As imagens SEM foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM-6010LA, com magnificação de 30-300.000x, e tensão de aceleração de 0,5-20 kV. Canhão de elétrons com filamento de tungstênio. Foram feitas imagens usando elétrons secundários, usando um detector do tipo Everhart-Thornley. A Espectrometria de Raios-x por Dispersão de Energia (EDS) foi realizada com um detector do tipo Silicon Drift com resolução de 0,133 keV.

As amostras foram preparadas pela deposição do BM sobre uma fita de carbono. Todas as imagens foram feitas usando uma distância de trabalho de 10 mm e valores intermediários de tensão do equipamento (geralmente 10 kV).

### **3.2.3.4 Determinação da concentração dos metais no pó de baterias níquel metal hidreto**

A quantificação dos metais presentes BM foi realizada em ICP-OES após a dissolução completa do BM em meio de água régia (Petranikova et al., 2017). Uma massa de 2,00 g de BM foi adicionada a um balão de fundo redondo de três vias, juntamente a um volume de 50 mL de água régia (12,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 37,5 mL de HCl), o balão foi acoplado a um condensador para evitar perdas por volatilização, esse último foi resfriado por água circulando à 10°C, controlada e propelida por um banho ultra termostático. O sistema foi mantido à 95°C, sob refluxo e agitação magnética constantes por 8 horas. Passado esse tempo, aquecimento e agitação foram

desligados e o conjunto foi deixado resfriando. Após atingir a temperatura ambiente, o licor de lixiviação foi filtrado utilizando filtros de seringa de PVDF de 0,45  $\mu\text{m}$ . O balão e a barra magnética foram lavados com água para garantir uma transferência quantitativa dos metais presentes no licor. A massa final do licor de lixiviação foi pesada.

### 3.2.4 Obtenção dos lixiviados do pó das baterias níquel metal hidreto

Na obtenção dos lixiviados utilizou-se o procedimento de lixiviação adaptado<sup>24</sup>. Neste procedimento, 2,00 g do BM foi adicionado a um balão de fundo redondo de três vias, seguida da adição de 20,0 mL de solução 2,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ou HNO<sub>3</sub>. O balão contendo a mistura foi aquecido à 95 °C, sob refluxo e agitação magnética constante, por 3 horas. Depois, esperou-se o sistema atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura contida dentro do balão foi filtrada, utilizando filtro de seringa de PVDF com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . O filtrado foi denominado lixiviado e sua massa foi determinada com o auxílio de uma balança analítica.

A eficiência de lixiviação para cada metal foi calculada de acordo com a composição elementar do BM, que foi determinada a partir da dissolução completa da amostra em água régia. A eficiência de lixiviação (%L) foi calculada segundo a Equação (2.1), apresentada abaixo:

$$\%L = \frac{m_{lix}}{C_M \times m_{BM}} \times 100\% \quad \text{Equação (2.1)}$$

onde: %L é a eficiência de lixiviação;  $m_{lix}$  é a massa lixiviada do metal em mg;  $m_{BM}$  é a massa do metal em mg, determinada a partir da dissolução completa do BM em

água régia.

### **3.2.5 Efeito da natureza do ácido e da razão mássica entre as fases dos sistemas bifásicos sobre a porcentagem de extração dos metais**

Nessa etapa, foram obtidos sistemas bifásicos utilizando o HES TOPO/DA mais os lixiviados de BM obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{HNO}_3$   $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Em estudos preliminares, foi constatada uma contração da fase eutética (WP) após a mistura com o solvente eutético. Dessa forma, mostrou-se necessária a realização de uma etapa de saturação do HES antes de realizar o contato com o lixiviado. A saturação foi realizada pela adição de uma mesma massa de HES e de solução de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{HNO}_3$  a um tubo de polipropileno com tampa. Os tubos foram agitados em vórtex por 2 min, obtendo-se uma mistura turva, que permaneceu em repouso por 30 min. Em seguida, a separação completa das fases foi proporcionada por centrifugação à 10000 rpm por 10 min.

A obtenção dos sistemas bifásicos se deu pela adição de massas conhecidas do HES saturado mais o lixiviado de BM, obtido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{HNO}_3$   $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ , em tubos de polipropileno com tampa. Os tubos foram agitados em vórtex por 2 min, obtendo-se uma mistura turva, que permaneceu em repouso por 30 min. Em seguida, a separação completa das fases foi proporcionada por centrifugação à 10000 rpm por 10 min. Após a separação, as fases foram coletadas e isoladas. Para cada lixiviado, foram obtidos BS com razão mássica igual a 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 e 1:8 (fase aquosa: fase eutética; WP:EP).

Para avaliar o comportamento de distribuição dos metais nos BS, foram calculados a razão de distribuição ( $D_M$ ) (força de extração para um determinado elemento) e o fator de separação ( $FS_{M1:M2}$ ) (afinidade do sistema para um metal em relação ao outro) dos metais presentes nas fases.

Segundo a IUPAC,  $D_M$  é dado pela Equação (2.2):

$$D_M = \frac{[M]_{EP1}}{[M]_{WP1}} \quad \text{Equação (2.2)}$$

onde  $D_M$  é a razão de distribuição do analito entre as duas fases,  $[M]_{EP1}$  é a concentração do metal na fase eutética, e  $[M]_{WP1}$  é a concentração do metal na fase aquosa.

Neste trabalho, apenas a WP foi selecionada para se determinar a concentração dos metais. Uma vez que a concentração dos metais presentes no lixiviado é conhecida, a concentração dos metais na EP é calculada pelo balanço de matéria do sistema.

A Equação (2.2) pode ser, então, rearranjada na forma apresentada pela Equação (2.3):

$$D_M = \frac{(n_{\text{lixiviado}} - n_{\text{aq}})}{n_{\text{aq}}} \times \frac{m_{\text{lixiviado}}}{m_{\text{eut}}} \quad \text{Equação (2.3)}$$

onde:  $n_{\text{lixiviado}}$  e  $n_{\text{aq}}$  são os números de mols de metal presentes no lixiviado e na fase aquosa, respectivamente,  $m_{\text{licor}}$  e  $m_{EP}$  são as massas de lixiviado ácido e de fase eutética adicionadas.

O fator de separação (FS) foi calculado pela Equação (2.4), mostrada abaixo:

$$FS = \frac{D_{M(1)}}{D_{M(2)}} \quad \text{Equação (2.4)}$$

onde:  $D_{M(1)}$  e  $D_{M(2)}$  são as razões de distribuição dos metais cujo fator de separação se deseja calcular.

Também foram calculados a porcentagem de extração e a pureza do metal na

fase, dados pelas Equações (2.5) e (2.6) respectivamente.

$$\%E_M^{EP} = \frac{n(M)_{EP}}{n(M)_{licor}} \times 100 \quad \text{Equação (2.5)}$$

$$P_M = \frac{[M]_f}{\sum_i^{n=5} [Mi]_f} \times 100 \quad \text{Equação (2.6)}$$

onde:  $n(M)_f$ ,  $n(M)_{EP}$  e  $n(M)_{licor}$  são o número de mols do metal presentes na fase cuja extração está sendo calculada, na fase eutética e no lixiviado ácido, respectivamente,  $[M]_f$  é a concentração do metal na fase cuja pureza está sendo calculada,  $\sum_i^{n=5} [Mi]_f$  é o somatório das concentrações de todos analitos aqui determinados, presentes na fase cuja pureza está sendo determinada,  $\%E_M^{EP}$  e  $P_M$  são a eficiência de extração do metal para a fase eutética e a pureza do metal na fase em estudo.

### 3.2.6 Efeito da concentração de ácido na retro-extração dos íons metálicos para nova fase aquosa

Uma solução de HCl foi selecionada para realizar a extração seletiva dos lantanídeos presentes na fase eutética carregada (EP-E), provinda da primeira etapa de separação. Uma mesma massa da EP e solução de HCl foram adicionadas a um tubo de polipropileno com tampa. Os tubos foram agitados em vórtex por 2 min, obtendo-se uma mistura turva, que permaneceu em repouso por 30 min. Em seguida, a separação completa das fases foi proporcionada por centrifugação à 10000 rpm por 10 min. Após separadas, as fases foram coletadas e isoladas, e apenas a fase aquosa foi utilizada para quantificar os metais. As concentrações de HCl avaliadas foram de 0,5; 1,0; 2,0 e 4 mol L<sup>-1</sup>, a razão mássica do BS foi de 1:1 (WP:EP).

### 3.2.7 Precipitação seletiva de hidróxido de cério (IV) e oxalato de lantânio (II)

Após a obtenção de uma fase aquosa rica em La e Ce (WP-S), sólidos de La e Ce foram obtidos isoladamente, a separação ocorreu em duas etapas.

A primeira etapa consistiu na oxidação do Ce (III) a Ce (IV) e posterior precipitação como  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . Uma massa de 5,0000 g de WP-S foi adicionada em um tubo de polipropileno de 50 mL. A esse tubo, foi feita adição de solução de  $\text{NaOH}$   $8 \text{ mol L}^{-1}$ , até que o pH do meio fosse igual a 5,00, e, em seguida, foram adicionados 150  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%(V/V). Esse sistema permaneceu sob agitação magnética constante por 10 min.

Na sequência, para avaliar a precipitação seletiva do Ce, o pH foi ajustado em diferentes valores (3,20; 3,30; 3,50; 4,20; 4,30; 4,60 e 5,20) utilizando solução de  $\text{NaOH}$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  ou solução de  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ . O precipitado obtido (SP-Ce) foi filtrado, utilizando filtros de seringa de PVDF de  $0,45 \mu\text{m}$ . A fase aquosa (WP-La) foi recolhida e sua massa determinada.

Para a precipitação seletiva do oxalato de lantânio ( $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ), uma massa de 5,0000 g de WP-La foi adicionada a um tubo de polipropileno de 50 mL. A esse tubo, foi feita adição de solução de  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  gota-gota até que o pH do meio fosse igual a 3,00, e, em seguida, foi feita a adição de 0,2000 g de ácido oxálico. O precipitado obtido (SP-La) foi filtrado, utilizando filtros de seringa de PVDF de  $0,45 \mu\text{m}$ . A fase aquosa (WP-E) foi recolhida e sua massa determinada.

Os precipitados obtidos (SP-Ce e SP-La) foram secos em estufa à  $120^\circ\text{C}$  por 4 horas e suas massas foram determinadas.

### 3.2.8 Caracterização dos sólidos hidróxido de cério (IV) e oxalato de lantânio (III)

A morfologia e composição química superficial do BM foram determinados por

espectrometria de raios-X por dispersão de energia acoplado à microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS). As imagens SEM foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6010LA, com magnificação de 30-300.000x, e tensão de aceleração de 0,5-20 kV. Canhão de elétrons com filamento de tungstênio. Foram feitas imagens usando elétrons secundários, usando um detector do tipo Everhart-Thornley. A Espectrometria de Raios-x por Dispersão de Energia (EDS) foi realizada com um detector do tipo Silicon Drift com resolução de 0,133 keV.

As amostras foram preparadas pela deposição dos precipitados sobre uma fita de carbono e posterior recobrimento de carbono.

A concentração de Ni, Mn, Co, La e Ce dos precipitados foi analisada via ICP-OES após a dissolução completa em  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  de uma massa conhecida dos precipitados.

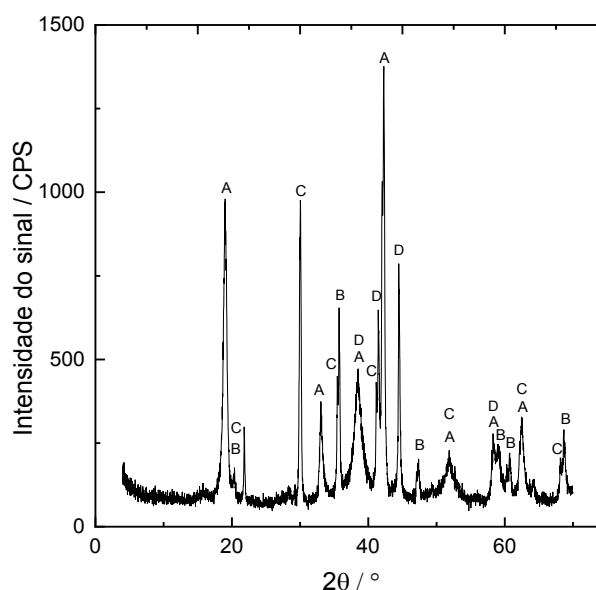
### 3.2.9 Capacidade de regeneração do solvente eutético hidrofóbico

Para avaliar a capacidade de regeneração do HES, a porcentagem de extração de Ce, Co, La, Mn e Ni, obtidas no primeiro uso, foi comparada com a porcentagem de extração obtida em usos sucessivos do HES. Após o primeiro ciclo, ou seja, a mistura com o lixiviado nítrico, e subsequente retro-extração com ácido clorídrico, foi realizada uma etapa para promover a remoção das espécies metálicas remanescentes na EP-S. Nessa etapa, massas iguais de EP-S e de solução  $\text{HNO}_3$   $2.0 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionadas à tubos de polipropileno com tampa. Os tubos foram agitados em vórtex por 2 min e em seguida levada centrifugação à 10000 rpm por 10 min. Após separadas, as fases foram coletadas e isoladas. O HES regenerado foi aplicado a um novo ciclo de extração, e ao final do ciclo, a regeneração foi novamente realizada, e assim sucessivamente.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO Caracterização do pó de baterias níquel metal hidreto

#### 3.3.1.1 Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X (XRD) do BM foi aplicada para a identificação das estruturas presentes. Os padrões de difração de raios-X gerados pela análise do BM utilizando a técnica XRD são apresentados na Figura 2.1.



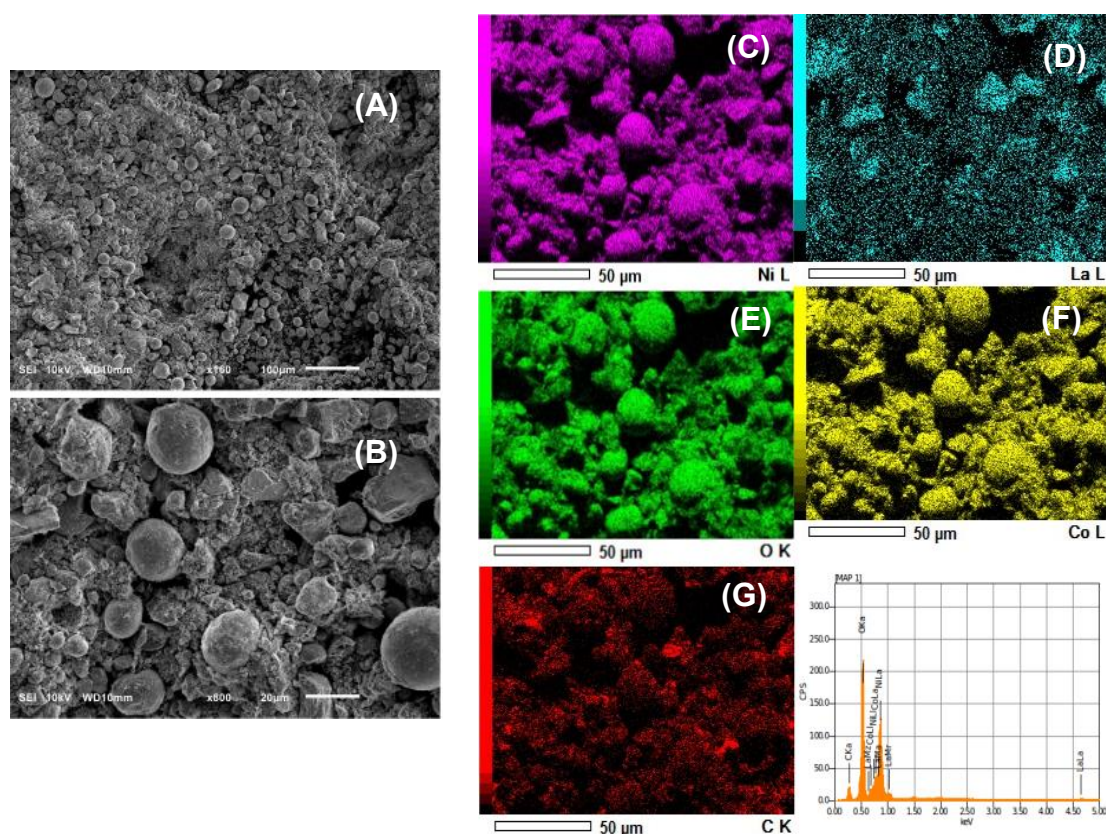
**Figura 2.1.** Difratoograma obtido para a análise do pó das baterias níquel metal hidreto (BM). Os conjuntos de picos destacados se referem às estruturas identificadas como (A)  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ; (B)  $\text{LaNi}_5$ ; (C)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; (D) Ni.

O difratograma de raios-X mostra a presença de estruturas hexagonais compostas por níquel e lantânio (principalmente  $\text{LaNi}_5$ ), que fazem parte da composição majoritária do material ativo do ânodo de baterias níquel metal hidreto. Também são reveladas estruturas hexagonais compostas por níquel metálico, provavelmente provindo da grade metálica que suporta o material ativo do cátodo (mesmo que removida para obtenção do BM). Assim como, estruturas hexagonais compostas por hidróxido de níquel, que é a principal espécie ativa no material do cátodo. Esses resultados são condizentes com o esperado, dada a composição típica das BNiMH, e são semelhantes aos resultados obtidos em trabalho da literatura

(Pinheiro et al., 2021).

### 3.3.1.2 Espectroscopia de energia dispersiva acoplada à microscopia eletrônica de varredura

A análise por espectroscopia de energia dispersiva acoplada à microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS) permite a visualização da estrutura morfológica e obter um mapeamento elemental superficial do material em estudo (BM) como pode ser visto na Figura 2.2.



**Figura 2.2.** (A-B) Imagens obtidas por SEM do pó das baterias níquel metal hidreto (BM). Mapeamento elemental obtido para (C) níquel, (D) lantânio (E) oxigênio, (F) cobalto e (G) carbono.

A imagem obtida por SEM mostra que uma grande parte do BM consiste de partículas esféricas (10–20µm). O mapeamento elemental obtido por EDS apresenta variações locais na composição elemental. Entretanto, níquel é o constituinte majoritário com um perfil razoavelmente constante de substituintes, como cobalto e

oxigênio. Em adição, pode-se inferir que as esferas provêm da massa ativa do cátodo, que são originalmente partículas esféricas de  $\text{Ni(OH)}_2$  ou  $\text{NiO(OH)}$  dependendo do estado de carga da bateria (Ahn et al., 2020). O que é consistente, uma vez que níquel e cobalto tendem a se substituir em uma mesma estrutura devido a seus raios iônicos semelhantes. E, também, condizente com alto teor de oxigênio, pois se trata de um material na forma de hidróxido.

Por fim, as imagens de EDS identificaram lantânio no BM, provindo do ânodo da BNiMH, que se mostra como partículas irregulares com superfícies lisas, possivelmente, constituídas por outros REE, como cério, mesmo que não identificados no mapeamento. Esses resultados são consistentes com os resultados de XRD, que mostraram picos de hidróxido de níquel com possível substituição de cobalto, assim como estruturas do tipo  $\text{LaNi}_5$ .

### **3.3.1.3 Determinação da concentração dos metais no pó de baterias níquel metal hidreto**

As concentrações de Ce, Co, La, Mn e Ni no BM foram encontradas via ICP-OES, após dissolução completa com água régia e comparadas com as encontradas por outros pesquisadores (Tabela 2.1). Existe certa variação na composição elementar do pó das baterias níquel metal hidreto (BM). Isso pode ser devido ao uso de diferentes modelos e marcas de baterias investigados. Apesar disto, pode ser observado que os teores de metal encontrados neste trabalho estão coerentes com os encontrados na literatura em que há predominância de Ni, 55,8 % (m/m), seguido por La, 11,6 % (m/m), sendo Ce, Co e Mn encontrados em menor quantidade, 4,1, 3,0 e 3,0 % (m/m), respectivamente.

**Tabela 2.1:** Composição elementar do pó das baterias níquel metal hidreto (BM).

Composição elementar do BM / % (m/m)						
Ni	Mn	Co	La	Ce	REE	Referência
59,0	2,9	4,6	2,7	2,6	18,3	Pratima et al., 2017
43,3	nd	5,5	4,4	4,1	9,4	Agarwal et al., 2018
34,5	5,8	4,2	8,9	2,6	14,3	Lie et al., 2021
55,8	3,0	3,0	11,6	4,1	15,7	Este trabalho

### 3.3.2 Obtenção dos lixiviados a partir do pó de baterias níquel metal hidreto

O ácido sulfúrico é amplamente aplicado para a lixiviação de metais de minérios, resíduos de processos industriais e lixo eletrônico, sendo o ácido mais utilizado em hidrometalurgia. Apresenta baixa toxicidade e baixo custo de produção, sendo em alguns casos produzido na própria planta hidrometalúrgica (Binnemans et al, 2022). Porém, em solução aquosa, alguns sais metálicos de sulfato possuem solubilidade relativamente baixa em comparação com outros sais, como nitratos e cloretos. Portanto, a utilização de ácidos inorgânicos como nítrico e clorídrico mostra-se menos problemática, apesar de soluções de ácido clorídrico serem corrosivas e liberarem  $\text{HCl}_{(g)}$  (Verhulst 2011). Outro ácido interessante de ser utilizado, pois forma sais metálicos mais solúveis em soluções aquosas do que os correspondentes sais de sulfatos é o metanossulfônico. Este ácido tem se tornado atrativo por apresentar vantagens como biodegradabilidade, baixa pressão de vapor e ser menos corrosivo (Guthrie 2000) Entretanto, seu custo de produção ainda é elevado, mas esse problema tende a ser minimizado com passar do tempo, devido ao seu crescente uso.

Os ácidos sulfúrico, nítrico e metanossulfônico foram empregados para obtenção de lixiviados do BM. Os valores obtidos para a eficiência de lixiviação

utilizando os três ácidos nas mesmas concentrações, foram calculados a partir da composição elementar obtida pela dissolução completa do BM (Tabela 2.2).

**Tabela 2.2.** Eficiência de lixiviação (%L) do pó das baterias níquel metal hidreto (BM) para os ácidos sulfúrico, metanossulfônico e nítrico.

metal	(Eficiência de lixiviação* $\pm$ SD) / %		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,0 mol L <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (2,0 mol L <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> (2,0mol L <sup>-1</sup> )
Ni	79,0 $\pm$ 1,4	73,0 $\pm$ 2,1	58,9 $\pm$ 1,0
La	74,8 $\pm$ 2,3	79,7 $\pm$ 2,0	85,0 $\pm$ 2,2
Mn	85,3 $\pm$ 3,1	98,0 $\pm$ 3,6	95,5 $\pm$ 3,8
Co	101,4 $\pm$ 3,5	100,3 $\pm$ 3,0	83,5 $\pm$ 2,6
Ce	77,7 $\pm$ 1,3	88,6 $\pm$ 1,1	83,3 $\pm$ 1,4

\*eficiência de lixiviação = (massa de metal no lixiviado  $\div$  massa de metal na BM)  $\times$  100; BM: pó da bateria níquel metal hidreto; SD: estimativa do desvio padrão para n=3.

Como pode ser observado na Tabela 2.2, uma %L para La e Ce de 74,8 e 77,7 %, respectivamente, foi obtida quando solução uma 2,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi empregada. Esta foi a menos %L encontrada em comparação às outras duas soluções ácidas empregadas na lixiviação. A menor %L para meio sulfúrico se deve a formação de espécies poucos solúveis de La e Ce com os íons sulfato presentes em alta concentração no meio.

A %L para La e Ce de 85,0 e 83,3 %, respectivamente foi obtida quando solução nítrica foi utilizada. Esta é a melhor condição de lixiviação visando a recuperação dos LN. Somado a isso, nestas condições, o Ni teve a menor %L (58,9 %), e dado ao alto teor deste elemento presente na BNiMH, este resultado representa uma vantagem que pode ser explorada nos estudos de extração de recuperação do LN.

Cabe ressaltar que as condições de lixiviação foram selecionadas segundo a

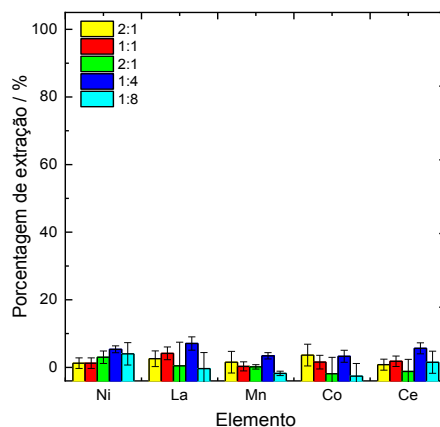
literatura, sendo que o objetivo deste experimento foi obter lixiviados para as três soluções ácidas selecionadas. Assim, as composições dos lixiviados obtidos foram consideradas satisfatórias e os três lixiviados serão investigados nos estudos de extração utilizando solvente eutéticos.

### **3.3.3 Efeito da natureza do ácido e da razão mássica entre as fases do sistema bifásico sobre a porcentagem de extração dos metais**

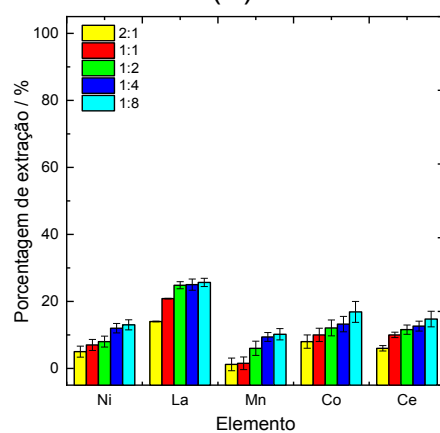
A natureza do meio ácido do sistema bifásico utilizado na extração da espécie metálica influencia fortemente a distribuição dos elementos no sistema. Especialmente, quando o lixiviado ácido é diretamente misturado com a fase eutética afim de extrair a espécie de interesse. Os lixiviados obtidos no item anterior possuem composição/concentração de espécies metálicas distintas, e também a presença de contra íons distintos a depender do ácido empregado na lixiviação.

A razão mássica das fases do BS afeta a distribuição das espécies metálicas, pois é esperado que quanto maior a razão mássica da fase extratora em relação a fase que contém a espécie a ser extraída maior será a porcentagem de extração. Isto acontece, pois existe maior disponibilidade do agente extrator. No entanto, a maior disponibilidade de um agente extrator pode levar a extração dos metais que não sejam de interesse. Dessa forma, esse estudo contribui para determinar uma condição ideal entre a seletividade e capacidade de extração.

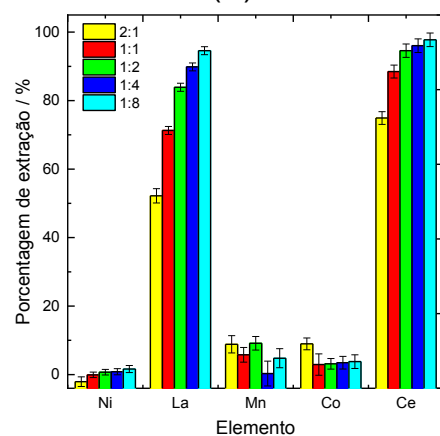
Na Figura 2.3, é apresentado a  $\%E_M^{EP}$  é plotada em função do elemento metálico para cada meio ácido e razão mássica da fase do SB.



(A)



(B)



(C)

**Figura.2.3.** Porcentagem de extração elementar em relação a fase eutética para os sistemas bifásicos obtidos utilizando o HES TOPO/DA mais os lixiviados de pó de baterias Ni-metal hidreto obtidos em (A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup>, (B) CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 2,0 mol L<sup>-1</sup> e (C) HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup> em diferentes razões mássicas de fase aquosa para fase eutética.

Para o sistema onde foi utilizado o lixiviado sulfúrico (Figura 2.3A), foi obtida uma pobre  $\%E_M^{EP}$  (1 a 8 %) para todas as razões mássicas de fase utilizadas, não havendo diferença significativa para todos os elementos na razão mássica 2:1, 1:1 e 1:2. Para a razão mássica 1:4 foi notado um pequeno aumento na  $\%E_M^{EP}$  de La, Co, Ni e Ce, não havendo diferenças significativas em relação aos dados obtidos para o sistema 8:1, atingindo um máximo de 5, 7, 4 e 6 % de extração para Ni, La, Co e Ce respectivamente.

Para o BS quando o ácido metanossulfônico foi utilizado como agente lixiviante (Figura 2.3B), é possível notar uma tendência geral no aumento da  $\%E_M^{EP}$  conforme a razão mássica das fases é aumentada. Nesse sistema, na razão mássica 1:2, 28 % de La foi extraído para EP, a partir deste ponto, o aumento da razão mássica das fases não mostrou influência sobre a  $\%E_{La}^{EP}$ . Somando-se a isso, a extração simultânea de outros elementos, principalmente os metais de transição, revelou uma pobre seletividade deste sistema, tornando-o pouco interessante para recuperação seletiva de LN.

No BS onde foi utilizado o lixiviado nítrico (Figura 2.3C), é possível observar uma tendência preferencial de extração dos LN em relação aos metais de transição. Nesse sistema, a  $\%E_{Co}^{EP}$  e  $\%E_{Mn}^{EP}$  não sofre influência do aumento da razão mássica das fases, tendo a porcentagem de extração próxima a 6 e 4 %, respectivamente. A  $\%E_{Ni}^{EP}$  tende a aumentar com o aumento da razão mássica das fases, atingindo um máximo de 2 % para razão de 1:8.

Para La e Ce, o aumento razão mássica das fases contribuiu com uma maior  $\%E_M^{EP}$  para ambos os elementos. Para razão mássica 1:8, os LN encontram-se em uma pureza igual a 85 % na EP1 em relação aos outros metais. Os fatores de separação para esse sistema a uma razão de 1:8 são apresentados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Fatores de separação obtidos para o sistema bifásico onde foi utilizado o lixiviado nítrico em uma razão mássica de fases 1:8 (WP1:EP1).

Metal	Metal				
	Ni	La	Mn	Co	Ce
Ni	1	763	1,7	1,0	1149
La	-	1	0,002	0,001	1,5
Mn	-	-	1	0,6	677
Co	-	-	-	1	1109

Os fatores de separação indicam uma extração seletiva de LN em relação aos metais de transição. Dentre os LN, é possível observar uma extração preferencial do Ce em relação ao La. Esse comportamento foi semelhante ao demonstrado no trabalho de Peppard (1957), onde a extração de LN utilizando um agente extrator fosforado aumentou com o aumento do número atômico do elemento a ser extraído. Isso se deve a menor polarizabilidade e logo um maior caráter ácido duro do Ce(III) em relação ao La(III), esse fenômeno é conhecido como contração lantanídica, que ocorre devido a baixa blindagem promovida pelos orbitais f, logo a carga nuclear efetiva tende a aumentar conforme o número atômico aumenta. Como o TOPO é uma base dura, a interação com os lantanídeos tende a aumentar conforme o caráter ácido duro do lantanídeo é maior.

Acerca do comportamento da porcentagem de extração das espécies metálicas, deve ser levado em consideração a forte influência que a estruturação do solvente eutético possui sobre a extração dos metais. Diferentemente do caso no qual moléculas do agente extrator não participam na estruturação da fase orgânica quando solubilizados em solventes. No caso da fase eutética, as moléculas do agente extrator

(TOPO) se encontraram fortemente ligadas a uma cadeia de ligação de hidrogênio, e não estará totalmente disponível para atuar como extratante. Dessa forma, como o solvente eutético apresenta uma estrutura dinâmica, espera-se que diferentes organizações para o sistema sejam obtidas conforme a razão do doador de ligação de hidrogênio (HBD) em relação ao acceptor de ligação de hidrogênio (HBA) disponíveis no meio, varie. Além disso, o contato dos diferentes lixiviados com a fase eutética, podem levar a incorporação de diferentes espécies ao solvente eutético, levando a possibilidade ligações de hidrogênio interespecies não observadas para o HES puro. Diminuindo a disponibilidade das espécies formadoras do HES, levando a uma mudança considerável na sua estrutura (Schaeffer et al, 2020).

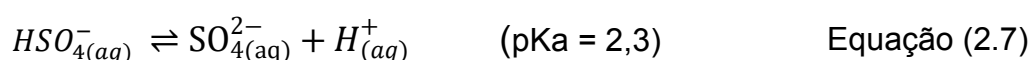
Uma vez que não são envolvidas reações químicas na obtenção do HES, a natureza individual das espécies que compões o solvente é preservada. Dessa forma, o comportamento individual de cada espécie pode ser utilizado para entender melhor os resultados aqui obtidos.

No caso do DA, é reconhecida a sua capacidade extratora de LN. Entretanto essa capacidade extratora só é relatada para casos onde o grupo carboxílico esteja desprotonado. Porém, para meios fortemente ácidos ( $\text{pH}=0,0$ ) como os aqui estudados, não se espera uma atividade extratora do DA ( $\text{pK}_a = 4,9$ ), pois essa espécie estará majoritariamente em sua forma protonada. Entretanto o DA pode interagir e estabilizar espécies neutras extraídas, contribuindo indiretamente com a extração dos metais para a EP. (Schaeffer et al, 2020).

O TOPO é um agente extrator neutro que age sob um mecanismo de solvatação, de forma que a extração dos íons metálicos depende da formação de complexos entre os ânions presentes em solução e os íons metálicos. Dessa forma, o comportamento de extração aqui observado pode ser explicado em um primeiro

momento em termos da formação de complexos entre os íons metálicos presentes nos lixiviados e os contra-íons dos ácidos utilizados na lixiviação (Schaeffer et al, 2020).

Os LN apresentam uma tendência em formar complexos com íons sulfato em meio aquoso, ( $\log K_1 = 3,40$  Ce(III);  $\log K_1 = 3,64$  La(III)) assim como com íons nitrato ( $\log K_1 = 1,04$  Ce(III);  $\log K_1 = 0,26$  La(III)) e metanossulfonato (Das et al., 2019). Entretanto, o meio fortemente ácido ( $\text{pH} \simeq 0,0$ ) aqui estudado, tende a aumentar a fração de espécies mais protonadas, de tal maneira que a fração da espécie  $\text{SO}_4^{2-}$  tende a ser minimizada, pelo deslocamento do equilíbrio da Equação (2.7).



É esperado, então, que haja uma menor formação de espécies metal-ligante (sulfato) para o sistema composto pelo lixiviado sulfúrico em estudo. Logo, a probabilidade de extração é menor, justificando a menor eficiência de extração quando o lixiviado sulfúrico é empregado (McCleverty e Meyer., 2003).

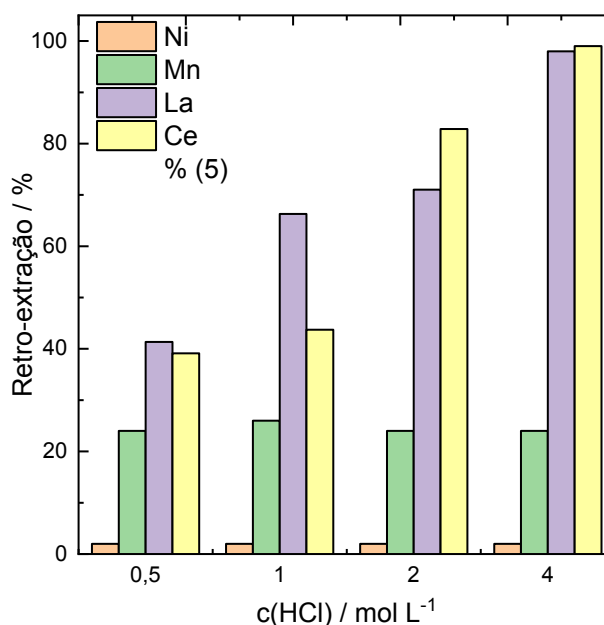
Para sistemas com um alto teor de íons nitrato como o aqui estudado, os LN tendem a ser seletivamente coordenados em torno do grupo fosforil do TOPO fazendo com que a espécie neutra formada M-TOPO seja extraída para a EP (El-Nadi., 2012). Consequentemente, a maior  $\%E_{Ln}^{EP}$  observada quando o lixiviado nítrico é empregado, no lugar do lixiviado metanossulfônico, se deve, a maior afinidade dos LN com o nitrato do que com outros metais presentes em solução. Essa afinidade, não é tão pronunciada para o metanossulfonato, logo, a extração conjunta de vários elementos acarreta em uma saturação do solvente eutético, e como resultado (Figura 2.3C) uma  $\%E_{Ln}^{EP}$  menor foi obtida.

Vale ressaltar que a natureza complexa dos lixiviados aqui utilizados dificulta a

comparação com resultados da literatura. Nos quais lixiviados sintéticos foram utilizados, portanto, sob condições controladas, como concentrações dos cátions metálicos e força iônica.

### 3.3.4 Efeito da concentração do ácido na retro-extração dos íons metálicos para uma nova fase aquosa

A fase eutética (EP-E), rica em LN, foi apropriadamente recolhida e separada da WP1. Em seguida a EP1 foi misturada a uma solução de ácido clorídrico para promover a retro-extração seletiva dos LN para uma nova fase aquosa (WP-S). Na Figura 2.4 é apresentada a retro-extração dos íons metálicos em função da concentração da solução de HCl empregada.



**Figura 2.4.** Retro-extração de íons metálicos em diferentes concentrações de HCl.

O aumento da concentração de ácido clorídrico no meio não influencia a retro-extração de Mn e Ni, onde 22 e 2 % destes elementos foram extraídos para a fase aquosa (WP-S), respectivamente. Por outro lado, a retro-extração de LN sofre forte

influência da concentração de ácido, que tende a aumentar conforme a concentração de HCl aumenta. Para as concentrações 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl, há retro-extração preferencial do La em relação ao Ce. Esse perfil é invertido para as concentrações de 2,0 e 4,0 mol L<sup>-1</sup>. Sendo que, para a concentração mais alta de HCl, os LN foram completamente re-extraídos para a WP-S. Esse comportamento pode ser explicado pela promoção dos prótons presentes na solução de ácido clorídrico para a fase eutética. Nesse caso, há uma competição na retro-extração entre esses prótons e os cátions metálicos presentes na EP. Há uma tendência à extração dos prótons para a EP à medida em que a concentração do ácido aumenta. Um comportamento semelhante a este foi notado em outros ensaios realizados (Figura A1 - Anexos), onde a extração dos LN foi prejudicada ao aumentar a concentração de ácido nítrico no lixiviado (de 2,0 para 4,0 mol L<sup>-1</sup>).

Outra contribuição para a retro-extração do LN é que a extração preferencial dos íons cloreto para a EP-S tende a contribuir para a liberação de moléculas de água na WP-S. Essa contribuição entrópica, quando os íons cloreto são substituídos por íons nitrato, ocorre porque o cloreto é uma base mais dura que o nitrato (Miessler et al., 2014). Logo, é esperado que uma camada de solvatação mais coesa no nitrato. A extração dos íons nitrato pela fase aquosa (WP-E) foi confirmada ao comparar os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta/visível antes e após o contato entre as fases aquosa e eutética (Figura A2 - Anexos). Essa hipótese é corroborada pela permanência dos cátions níquel na EP-S, que possui maior afinidade com íons cloreto do que íons nitrato.

### **3.3.5 Precipitação seletiva de hidróxido de cério (IV) e oxalato de lantânio (III)**

Apesar da dificuldade encontrada na separação entre LN, devido a

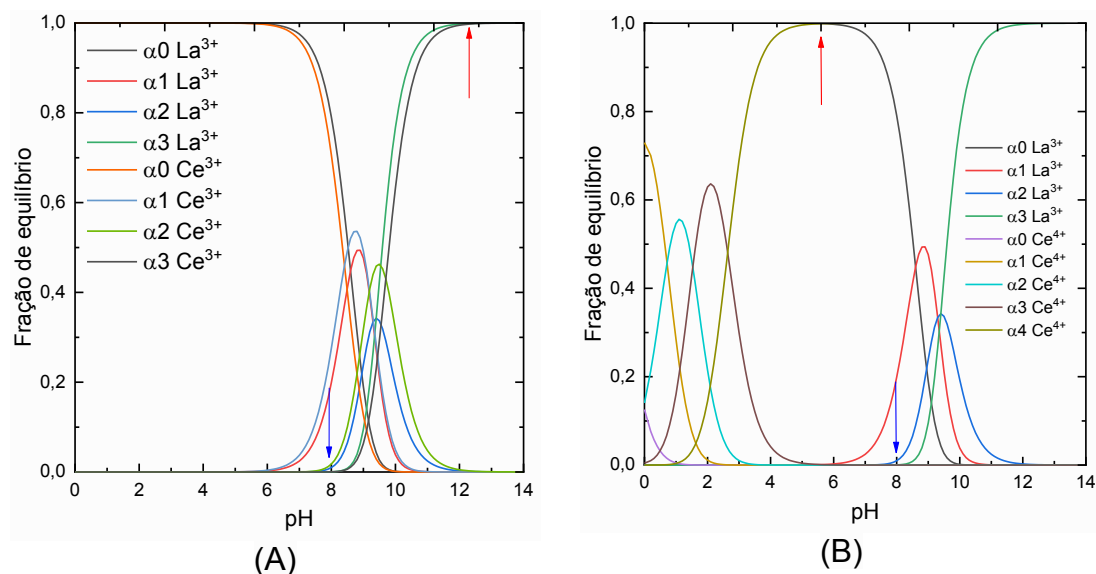
semelhanças em seu comportamento químico, o Ce pode ser isolado, considerando sua natureza anômala dentre os elementos dessa classe, por apresentar um par redox estável, como apresentado na Equação 2.8 (Yu et al., 2006).



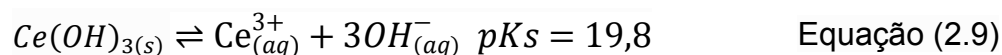
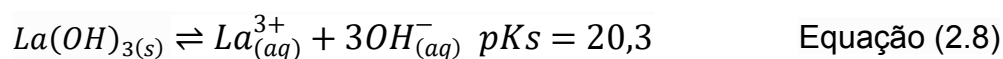
A oxidação seletiva do Ce se mostra interessante para sua separação, pois o estado tetravalente deste elemento apresenta um comportamento químico bem distinto do observado para o estado trivalente. Como, por exemplo, o comportamento ácido/base distinto em diferentes estados de oxidação, que foi explorado neste trabalho, para realizar a separação quantitativa do La e do Ce presentes na WP-E. Na Figura 2.5, são apresentados os diagramas de distribuição de espécies para La(III), Ce(III) e Ce(IV) em solução aquosa.

Como apresentado na Figura 2.5A, um comportamento semelhante é observado quanto à distribuição das espécies Ce(III) e La(III), o que torna desafiador a separação entre esses elementos com base apenas no comportamento ácido/base. A seta azul em destaque nessa figura, apontada em pH próximo a 8,0, indica a região onde se espera o início da formação significativa das espécies neutras  $\text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , que são pouco solúveis, conforme indicado nas Equações (2.8) e (2.9).

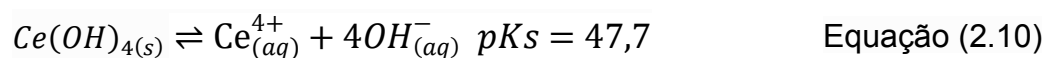
O interesse, em especial, nas espécies de de lantânio e cério neutras e pouco solúveis, deve-se à possibilidade da obtenção de uma fase sólida via precipitação, tornando a separação dos LN mais simples e econômica, principalmente se comparado à extração líquido-líquido.



**Figura 2.5.** Diagramas de distribuição de espécies em função do pH. (A) La(III) e Ce(III); (B) La(III) e Ce(IV).



Porém, a formação das duas espécies neutras  $\text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ocorre em uma região de pH muito próxima, quase sobreposta (Figura 2.5A), o que impossibilitaria a separação entre essas espécies neutras a partir da formação de uma fase sólida. Por outro lado, como apresentado na Figura 2.5B, a espécie Ce(IV) apresenta um comportamento ácido/base distinto da espécie La(III). A seta vermelha na Figura 2.5B (pH=6) indica a região onde praticamente todo Ce(IV) em solução estaria na forma de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . Esta espécie neutra se apresenta ainda menos solúvel que as espécies  $\text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , como apresentada na Equação (2.10).



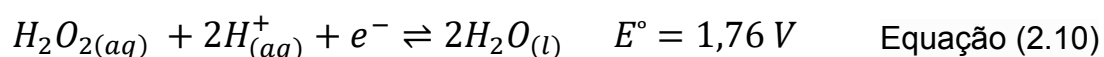
A região indicada pela seta vermelha na Figura 2.5B, pH=6, está distante pelo

menos duas unidades de pH da região onde começa a se formar majoritariamente a espécie  $\text{La}(\text{OH})_3$  (seta azul,  $\text{pH}=8$ ). Dessa forma, o comportamento ácido/base distinto do cério para cada estado de oxidação pode ser explorado na separação do Ce e La presentes na WP-E.

Para os ensaios de oxidação do cério, tomou-se o cuidado para que o pH não ultrapassasse o valor de 5,00 para que não ocorresse a formação de hidroxocomplexos neutros e pouco solúveis de Ni, Mn e Co o que levaria a contaminar as fases SP-Ce e SP-La.

Para a oxidação do Ce(III), foi reportado o uso de ozônio (Shiloy et al., 2014), peróxido de hidrogênio (Yu et al., 2006), ácido hipocloroso (Ali et al., 1996), ácido de Caro (McNeice et al., 2018) e permanganato de potássio (Morais et al, 2010). Dentre esses agentes oxidantes, o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se mostra mais interessante, pois seus produtos de reação ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) não são tóxicos como os demais subprodutos da oxidação dos outros oxidantes reportados (Morais et al, 2003).

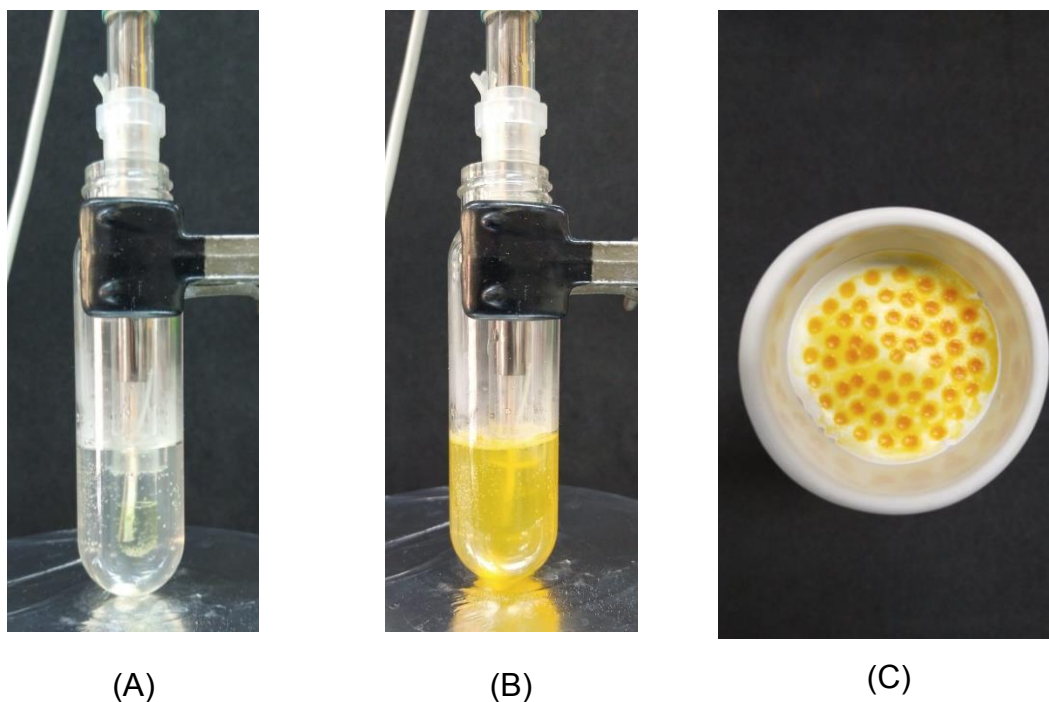
O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser um agente oxidante ou redutor, portanto, como se deseja a oxidação do Ce(III) a Ce(IV), uma faixa de pH ácida deve ser empregada para que o peróxido de hidrogênio seja um agente oxidante (McNeice et al., 2018). A reação do peróxido, atuando como agente oxidante, é apresentada na Equação 2.10.



Imediatamente após a adição do peróxido de hidrogênio na WP2, inicialmente incolor (Figura 2.6A), foi observada a formação de coloração amarela (Figura 2.6B), que sugere fortemente a oxidação do Ce(III) (incolor em solução aquosa) a Ce(IV) (amarelo em solução aquosa).

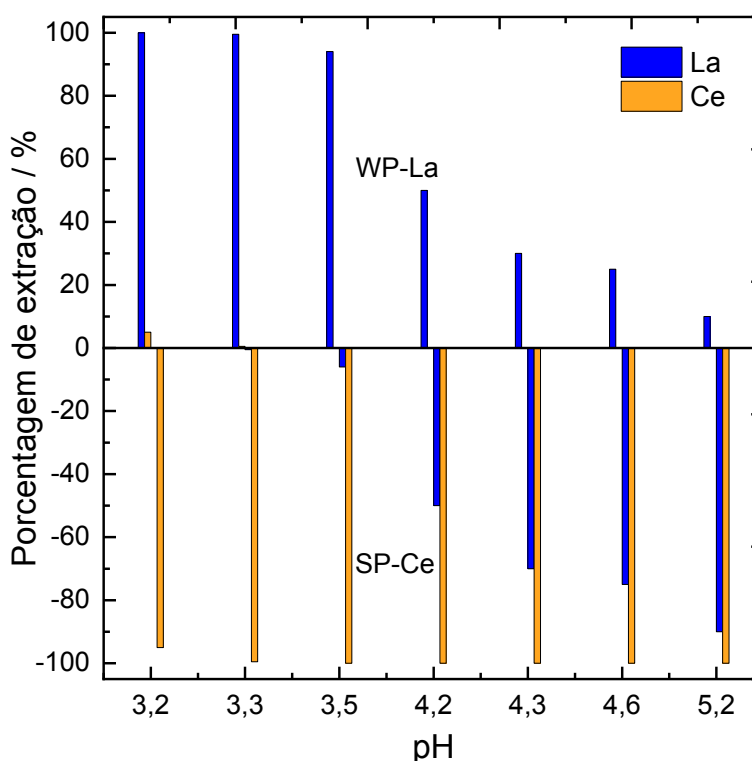
Como apresentado na Figura 2.5A, baseado no comportamento ácido/base, é

esperado que cerca de 90 % do Ce(IV) em solução esteja na forma de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  para  $\text{pH}=5,2$ . Baseado nisso, foi estudada a faixa de  $3,2 < \text{pH} < 5,2$  para realizar a precipitação e separação seletiva de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ .



**Figura 2.6.** Fase aquosa (WP-S) antes (A) e após (B) a adição de peróxido de hidrogênio. Sólido ( $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ) separado por filtração à vácuo (C).

Na Figura 2.7 é apresentado o resultado da extração seletiva do Ce, onde a porcentagem de extração de Ce e La extraídos para a fase sólida (SP-Ce) ou para a fase líquida (WP-La) é plotada em função do pH ajustado da WP-La.



**Figura 2.7,** Variação da porcentagem de extração de La e Ce em função do pH da WP-La.

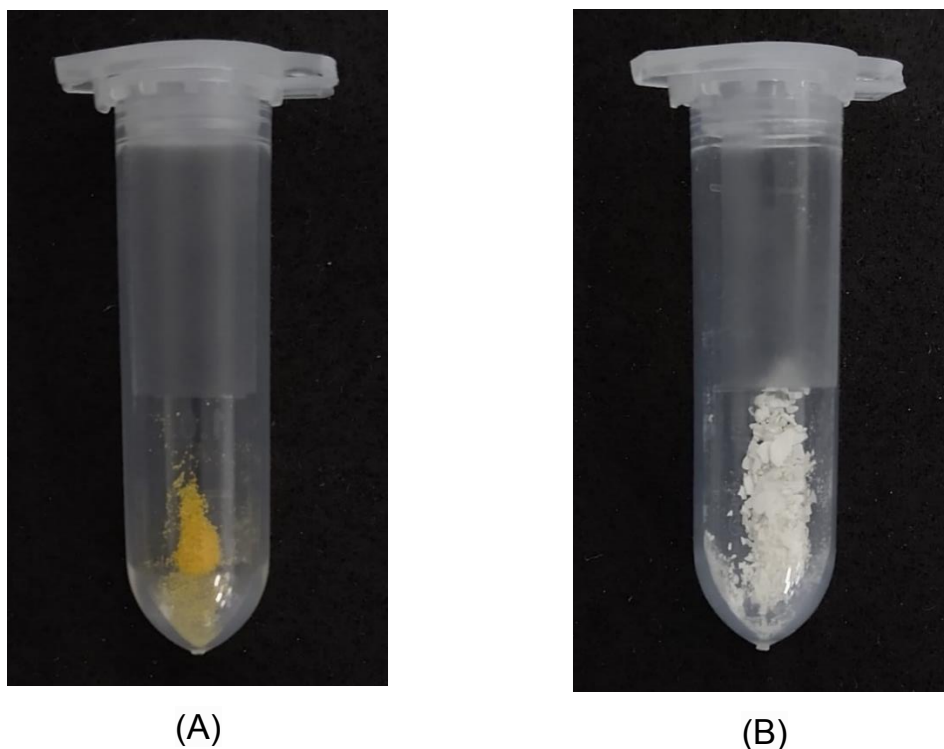
Como pode ser observado na Figura 2.7, para um pH = 5,2 apenas 10 % de La permaneceu na fase líquida (WP-La), enquanto todo Ce foi extraído para a fase sólida (SP-Ce). Em pH = 5,2, segundo o valor da constante ácida encontrado na literatura, era esperado que praticamente todo La permanecesse em solução, uma vez que era prevista a formação de uma quantidade mínima da espécie  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Essa diferença no comportamento previsto pelas constantes ácidas e o observado experimentalmente se deve à diferença na força iônica do meio em relação ao valor da força iônica para qual a constante foi determinada. Certamente, não só fenômenos associados à variação da constante devem ser levados em consideração. Neste caso, a adsorção de algumas espécies de La ao sólido de Ce formado também pode contribuir para o resultado observado. Assim como, a formação de espécies de LN com os íons cloreto e nitrato (Nilchi et al., 2009; Han., 2019).

À medida em que o pH diminui, é observada uma extração gradual do La para a WP-La. Essa tendência se deve à dissociação da espécie  $\text{La}(\text{OH})_3$  e à formação majoritária de espécies mais solúveis, como, por exemplo,  $\text{La}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{La}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$ . A extração completa do La para a WP-La é atingida em  $\text{pH}=3,3$  e não sofre alteração em valores de pH inferiores a este. Para  $\text{pH}=3,3$ , é possível que a formação da espécie pouco solúvel tenha sido mínima, e logo, praticamente todo La tenda a permanecer em solução.

A extração de Ce não sofre influência com a diminuição do pH até o valor de 3,3, tendendo a permanecer na fase SP-Ce. Porém, para um  $\text{pH}=3,2$ , é observado a extração do Ce para WP-La. Novamente, essa tendência se deve a dissociação da espécie  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , e a formação de espécies mais solúveis, como  $\text{Ce}(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ , etc.

Dessa forma, para  $\text{pH}=3,3$ , foi possível realizar uma separação quantitativa entre La e Ce conforme demonstrado na Figura 2.7. Após o ajuste do pH da fase WP-S em 3,3, o sólido obtido foi separado por filtração e seco em estufa à  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Uma fotografia do sólido obtido é apresentada na Figura 8A.

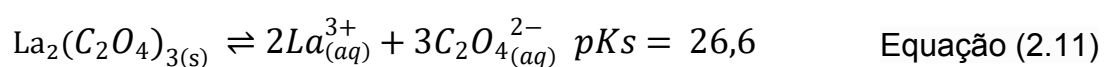
No trabalho desenvolvido por Morais (2003), cério presente em uma solução de cloreto, contendo outros LN, foi oxidado pela adição de  $\text{KMnO}_4$  e precipitado na forma de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  pela adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Os autores apontaram que, para  $\text{pH}>3,0$ , ocorreu a coprecipitação de outros LN, e, dessa forma, definiram a faixa entre  $2,5<\text{pH}<3,0$  como a melhor condição para se realizar a precipitação eficiente e seletiva de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , condição bastante semelhante a empregada no presente trabalho. Porém, diferentemente do trabalho atual, uma etapa extra de purificação foi necessária, devido a precipitação conjunta de dióxido de manganês.



**Figura 2.8.** Precipitados obtidos (A) Hidróxido de Cério (IV); (B) Oxalato de Lantânio (III).

Nessa etapa do trabalho, não se mostrou necessária a adição de nenhuma espécie para contribuir com o tamponamento da solução, uma vez que o La já presente em solução aquosa ( $4000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) participa de equilíbrios ácido-base de Bronsted-Lowry (Figura 2.5) e pode atuar como espécie tamponante na faixa de trabalho selecionada ( $3,2 < \text{pH} < 5,2$ ) devido ao deslocamento observado em relação ao comportamento previsto.

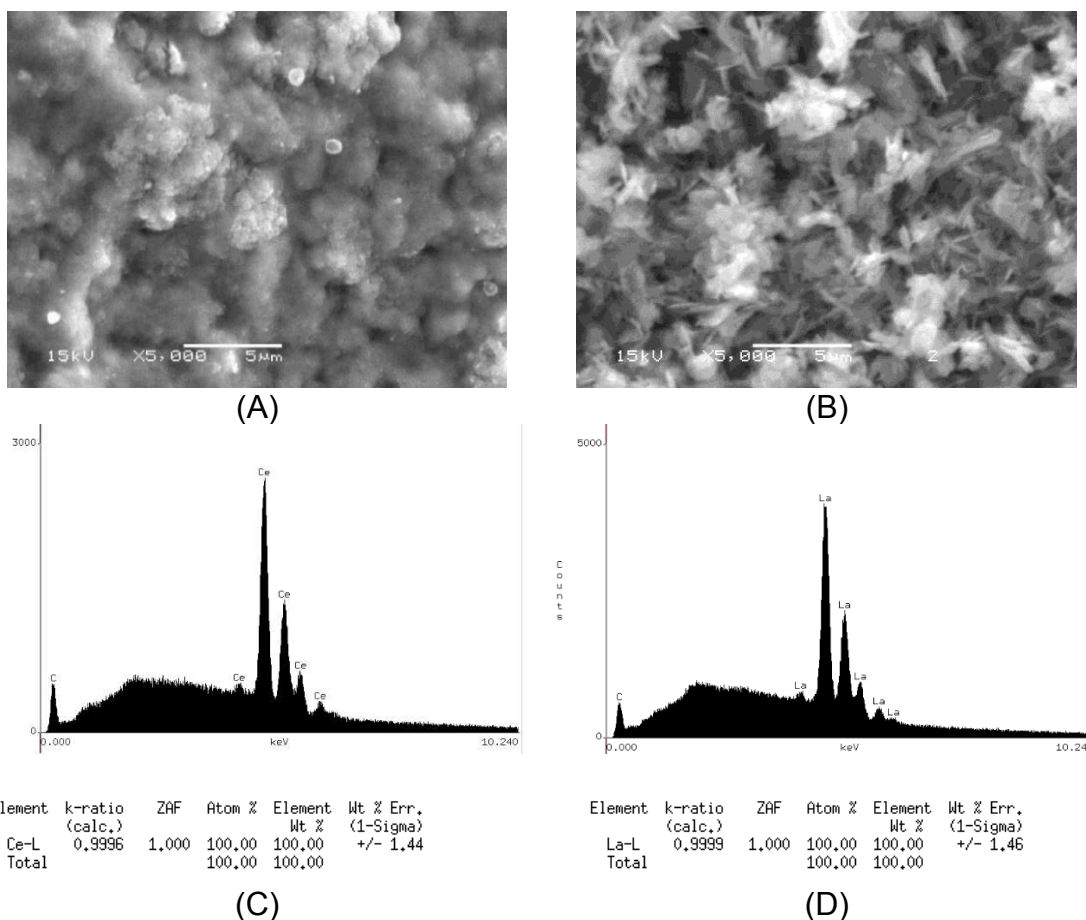
Após a separação do cério, foi realizada a precipitação do La extraído para a fase WP-S, adicionando-se oxalato. A reação de precipitação é apresentada na Equação 2.11.



Imediatamente após a adição de oxalato à WP-S, notou-se a formação de um sólido branco no meio, indicando fortemente a formação do oxalato de lantânio. Esse

sistema permaneceu em agitação magnética constante por 10 min, a fim de garantir a precipitação completa do La. O precipitado branco foi separado por filtração e seco em estufa à 120°C por 4 horas. Uma fotografia do sólido obtido é apresentada na Figura 2.8 (B).

Na Figura 2.9, é apresentado o resultado da análise SEM-EDS para os sólidos obtidos. Como apresentado na Figura 2.9A, as superfícies do sólido de cério reveladas pela análise SEM se apresentaram amorfas; resultado semelhante ao obtido por Nilchi et al (2009), para a análise de cristais  $Ce(OH)_4$ . Para o sólido de lantânio Figura 2.9B foram observadas estruturas que se apresentaram como cristais, com pelo menos duas superfícies definidas na forma de lamelas alongadas em uma dimensão; resultado semelhante ao obtido para a análise de  $La_2(C_2O_2)_3.nH_2O$  (Xu et al., 2022).



**Figura 2.9.** Imagens SEM obtidas (A) Hidróxido de Cério (IV); (B) Oxalato de Lantânio (III). Resultado do mapeamento elemental obtido por SEM-EDS (C) Hidróxido de Cério (IV); (D) Oxalato de Lantânio (III).

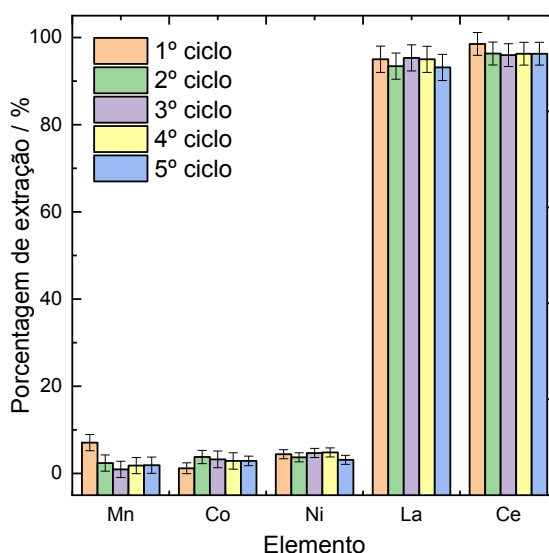
A análise EDS para os precipitados de cério (Figura 2.9C) e lantânio (Figura 2.9D), mostraram uma pureza de 100 % para ambos, demonstrando o sucesso na obtenção isolada desses lantanídeos.

A concentração elemental dos precipitados, determinada por ICP-OES após suas dissoluções, revelou que: para o sólido de Ce, foram obtidos teores de 99,6 % (Ce) e 0,4 % (La); e, para o sólido de La, foram obtidos teores de 99,8 % (La) e 0,2 % (Ce). Em ambos os sólidos, Ni, Mn e Co não foram identificados.

### 3.3.6 Estabilidade e capacidade de regeneração do solvente eutético hidrofóbico

A estabilidade e capacidade de reciclagem de solvente são de grande interesse para fins comerciais, além de estar de acordo com os princípios da química verde. Neste trabalho, a estabilidade e capacidade de regeneração do HES foi avaliada a partir da porcentagem de extração de metais presentes no lixiviado obtido em ácido nítrico após cinco ciclos completos. O resultado do experimento é apresentado na Figura 2.10.

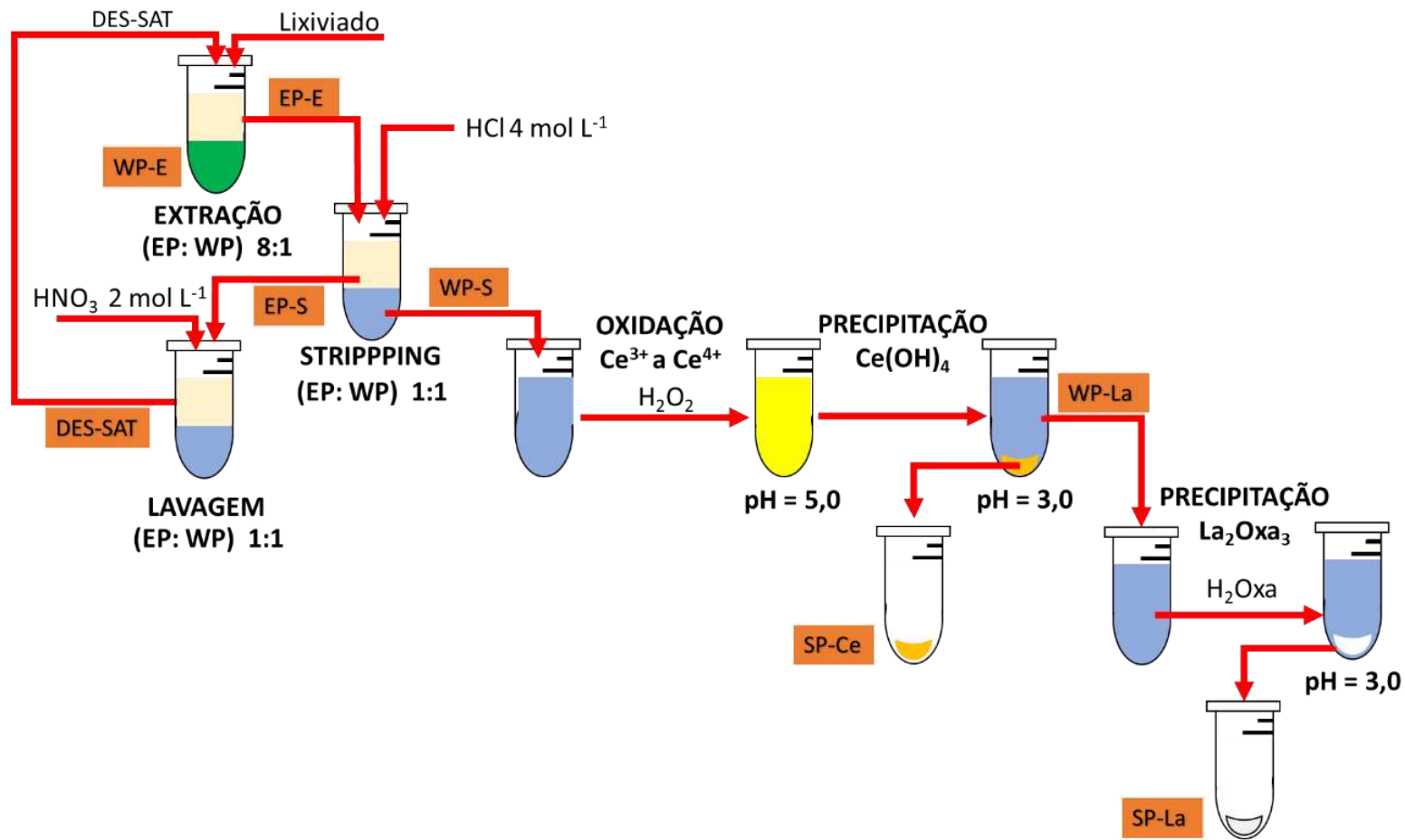
Como apresentado na Figura 2.10, porcentagens de extração estatisticamente iguais foram obtidas para todos elementos mesmo após cinco ciclos do processo hidrometalúrgico para obtenção de La e Ce. Assim é demonstrado que o HES não apresentou perda da capacidade e seletividade de extração. Essa boa capacidade de regeneração era esperada, visto a baixa solubilidade em água dos compostos formadores do HES e a ausência de reações de degradação destes compostos.



**Figura 2.10.** Porcentagem de extração elementar para EP-E após cinco ciclos reutilizando o mesmo HES.

### 3.3.7 Fluxograma do processo hidrometalúrgico de obtenção de La e Ce

Na Figura 2.11, é apresentado o fluxograma do processo hidrometalúrgico para obtenção de lantânio e cério a partir da BM, considerando as melhores condições. Na Tabela 2.4, é apresentado a massa de Ni, Mn, Co La e Ce, em cada etapa do processo hidrometalúrgico. Ao final do processo foram recuperados 26,00 e 9,96 mg de lantânio e cério, respectivamente. Esses valores correspondem a 86,8 % de La e 97,6 % de Ce, em relação às massas do LN iniciais presentes no lixiviado (29,96 e 10,21 mg de La e Ce, respectivamente). Considerando a massa total de LN, uma recuperação total de 89,7% foi obtida. Esses valores são muito bons, tendo em vista que a extração dos metais presentes no lixiviado foi alcançada em apenas uma etapa. Para o La, a maior perda se concentrou na etapa de precipitação. Nesse caso, uma maior disponibilidade de oxalato no meio poderia melhorar a recuperação, porém metais como Ni e Mn poderiam ser incorporados ao precipitado, ocasionando perda na pureza.



**Figura 2.11.** Fluxograma do processo hidrometalúrgico para recuperação de cério e lantânio. Fases: (WP-E) aquosa após a extração, (EP-E) eutética após a extração, (EP-S) eutética após a retro-extração, (WP-S) aquosa após a retro-extração, (WP-La) aquosa após a precipitação do Ce, (SP-Ce) Ce precipitado, (SP-La) La precipitado, (DES-SAT) eutético saturado em ácido nítrico.

**Tabela 2.4:** Massa de Ni, Mn, Co La e Ce obtida em cda etapa do processo hidrometalúrgico. Fases: (WP-E) aquosa após a extração, (EP-E) eutética após a extração, (EP-S) eutética após a retro-extração, (WP-S) aquosa após o retro-extração, (WP-La) aquosa após a precipitação do Ce, (SP-Ce) Ce precipitado e (SP-La) La precipitado.

Elemento	Massa do elemento metálico / mg							
	Lixiviado	EXTRAÇÃO		RETRO-EXTRAÇÃO		PPT Ce		PPT La
		EP-E	WP-E	EP-S	WP-S	SP-Ce	SP-La	
Ni	77,69	3,41	74,28	2,81	0,60	-	-	
La	29,96	28,46	1,50	0,04	28,42	0,04	26,00	
Mn	6,59	0,46	6,13	0,28	0,19	-	-	
Co	5,97	0,07	5,90	0,05	0,02	-	-	
Ce	10,21	10,06	0,15	0,04	10,02	9,96	0,03	
LN*	40,17	38,51	1,65	0,08	38,44	10,0	26,03	

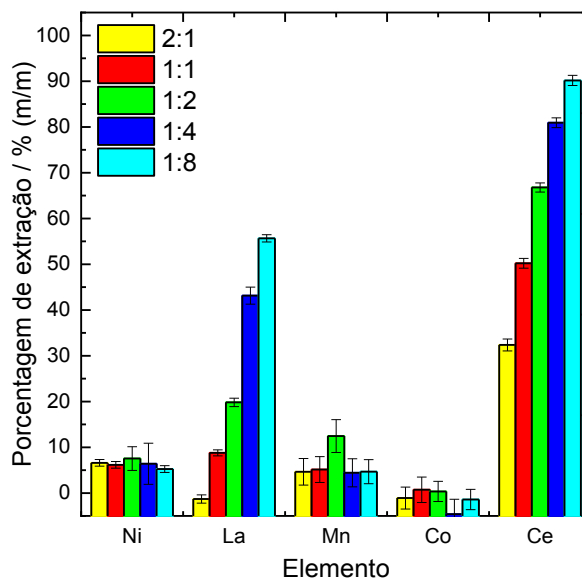
Massa de lixiviado = 2,5 g;- Concentração abaixo do LOQ; \* LN: lantanídeos

### 3.4 CONCLUSÕES

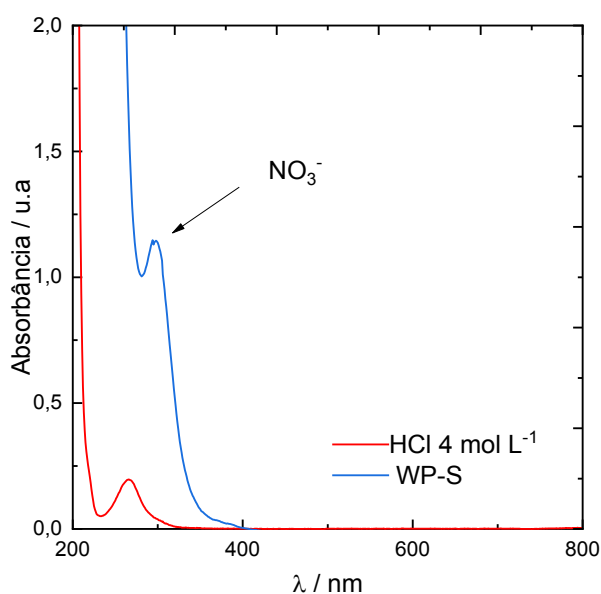
Os estudos de extração utilizando o solvente eutético hidrofóbico a base de óxido de trioctilfosfina e ácido decanóico mais os lixiviados do pó das baterias níquel metal hidreto (BM) demonstraram que a variação da natureza do ácido utilizado na lixiviação do BM e a razão mássica das fases aquosa e eutética (WP:EP) que compõe o sistema bifásico (BS), mostraram ter forte influência sob a extração seletiva dos lantanídeos (LN). O BS formado pelo HES e o lixiviado obtido em  $\text{HNO}_3$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou a melhor condição para separação entre os LN e os metais de transição. Para este BS, uma razão mássica das fases WP:EP igual a 1:8 resultou em 96 e 98 % de extração de La e Ce, respectivamente, para fase eutética. Foram obtidos fatores de separação iguais a 763 e 1149 para La e Ce, respectivamente, em relação ao Ni, demonstrando a alta seletividade do BS utilizado, uma vez que o Ni é o elemento majoritário ( $31 \text{ g kg}^{-1}$ ) no BM. La e Ce foram re-extraídos para uma nova fase aquosa e separados entre si. A análise de SEM-EDS de cada sólido obtido indicou a presença de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  e  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  com pureza de 99,6 e 99,7 %, respectivamente. O HES foi recondicionado e reutilizado para separar os LN de outros lixiviados nítrico, possibilitando a realização de pelo menos cinco ciclos completos do processo hidrometalúrgico.

Por fim, foi desenvolvido um novo processo hidrometalúrgico sustentável para o reaproveitamento de CRM (La e Ce) com alta pureza a partir de uma fonte secundária utilizando um mínimo de etapas de separação. Destaca-se o uso de um solvente verde e o seu re-uso para um novo ciclo de reaproveitamento de CRM. Pela primeira vez que um lixiviado autêntico de resíduo eletrônico foi submetido para extração de metais utilizando um sistema bifásico composto por solvente eutético hidrofóbico.

## 4 ANEXOS



**Figura A1.** Porcentagem de extração elementar em relação a fase eutética para o sistema bifásico obtido utilizando o HES TOPO/DA mais o lixiviado de pó de baterias Ni-metal hidreto obtidos em  $\text{HNO}_3$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ . em diferentes razões mássicas.



**Figura A2.** Espectros de absorvância na região do ultravioleta/visível para solução de  $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$ , antes e após o contato com a fase eutética carregada (WP-E).

## 5 REFERÊNCIAS

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, 1, 70–71.
- Agarwal, V., Khalid, M. K., Porvali, A., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2019). Recycling of spent NiMH batteries: Integration of battery leach solution into primary Ni production using solvent extraction. **Sustainable Materials and Technologies**, 22.
- Ahn, N. K., Shim, H. W., Kim, D. W., & Swain, B. (2020). Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy. **Waste Management**, 104, 254–261.
- Akcil, A., Ibrahim, Y. A., Meshram, P., Panda, S., & Abhilash. (2021). Hydrometallurgical recycling strategies for recovery of rare earth elements from consumer electronic scraps: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 96(7), 1785–1797.
- Andrade, D. F., Fortunato, F. M., & Pereira-Filho, E. R. (2019). Calibration strategies for determination of the In content in discarded liquid crystal displays (LCD) from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Analytica Chimica Acta**, 1061, 42–49.
- Babos, D. V., Virgilio, A., Costa, V. C., Donati, G. L., & Pereira-Filho, E. R. (2018). Multi-energy calibration (MEC) applied to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 33(10), 1753–1762.
- Baes, Charles F., and Robert E. Mesmer. *Hydrolysis of cations*. **Wiley**, 1976.
- Balaram, V. (2020). Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review. **Microchemical Journal**, 159.
- Barros, A. I., Pinheiro, F. C., & Nóbrega, J. A. (2019). Calibration strategies to correct for matrix effects in direct analysis of urine by ICP OES: Internal standardization and multi-energy calibration. **Analytical Methods**, 11(27), 3401–3409.
- Binnemans, K., & Jones, P. T. (2022). Methanesulfonic Acid (MSA) in Hydrometallurgy. **Journal of Sustainable Metallurgy**.
- Cao, J., & Su, E. (2021). Hydrophobic deep eutectic solvents: the new generation of green solvents for diversified and colorful applications in green chemistry. **Journal of Cleaner Production**, 314, 127965.
- Carvalho, A. A. C., Cozer, L. A., Luz, M. S., Nunes, L. C., Rocha, F. R. P., & Nomura, C. S. (2019). Multi-energy calibration and sample fusion as alternatives for quantitative analysis of high silicon content samples by laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 34(8), 1701–1707.
- Castro, J. P., Babos, D. V., & Pereira-Filho, E. R. (2019). Calibration strategies for the direct determination of rare earth elements in hard disk magnets using laser-induced breakdown spectroscopy. **Talanta**.
- Castro, J. P., Sperança, M. A., Babos, D. V., Andrade, D. F., & Pereira-Filho, E. R. (2020). Neodymium determination in hard drive disks magnets using different calibration approaches for wavelength dispersive X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, 164.

- Chan, GC-Y. e Hieftje, GM, *Spectrochim. Acta, Parte B* , 200661, 642.
- Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Bröhl, A., & Hallett, J. P. (2018). Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. **Chemical Reviews**, 118(2), 747–800.
- Das, G., Lencka, M. M., Eslamimanesh, A., Wang, P., Anderko, A., Riman, R. E., & Navrotsky, A. (2019). Rare earth sulfates in aqueous systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 131, 49–79.
- Das, L., Paik, S. P., & Sen, K. (2019). Thermosterative Regeneration of Triblock Copolymer after Aqueous Biphasic Extraction of Molybdate Species. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(1), 51–59.
- de Oliveira, A. F. (2020). BUFFERING FUNCTION: A GENERAL APPROACH FOR BUFFER BEHAVIOR. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, 6(3), 0387–0396.
- Ebin, B., Petranikova, M., & Ekberg, C. (2018). Physical separation, mechanical enrichment and recycling-oriented characterization of spent NiMH batteries. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 20(4), 2018–2027.
- el Achkar, T., Greige-Gerges, H., & Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 19(4), 3397–3408.
- Espinoza Cruz, T. L., Guerrero Esperanza, M., Wrobel, K., Yanez Barrientos, E., Acevedo Aguilar, F. J., & Wrobel, K. (2020). Determination of major and minor elements in Mexican red wines by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, evaluating different calibration methods and exploring potential of the obtained data in the assessment of wine provenance. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, 164.
- European Commission, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, **Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability**, 2022.
- Favero U. G., Schaeffer N., Passos H., Cruz K. A. M. L., Ananias D., Dourdain S., Hespanhol M.C., (2023). Solvent extraction in non-ideal eutectic solvents – application towards lanthanide separation. **Separation and Purification Technology**, no prelo.
- Fontoura, B. M., Jofré, F. C., Williams, T., Savio, M., Donati, G. L., & Nóbrega, J. A. (2022). Is MIP-OES a suitable alternative to ICP-OES for trace element analysis? **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 37(5), 966–984.
- Fortunato, F. M., Catelani, T. A., Pomares-Alfonso, M. S., & Pereira-Filho, E. R. (2019). Application of multi-energy calibration for determination of chromium and nickel in nickeliferous ores by laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical Sciences**, 35(2), 165–168.
- Gajda, B., Gęga, J., Kolodynska, D., & Hubicki, Z. (2017). Preliminary research of leaching of spent nimh batteries with chosen organic acids. **METAL 2017 - 26th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2017-January**, 1714–1719.
- Gilmore, M., McCourt, É. N., Connolly, F., Nockemann, P., Swadźba-Kwaśny, M., & Holbrey, J. D. (2018). Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Incorporating Trioctylphosphine Oxide: Advanced Liquid Extractants. **ACS Sustainable Chemistry**

**& Engineering**, 6(12), 17323–17332.

Gonçalves, D. A., de Souza, I. D., Rosa, A. C. G., Melo, E. S. P., Goncalves, A. M. B., de Oliveira, L. C. S., & do Nascimento, V. A. (2019). Multi-wavelength calibration: Determination of trace toxic elements in medicine plants by ICP OES. **Microchemical Journal**, 146, 381–386.

Guthrie J, Gallant R (2000) Thermodynamics of methanesulfonic acid revisited. *Can J Chem-Rev Can Chim* 78:1295–1298.

Han, K.N. Effect of Anions on the Solubility of Rare Earth Element-Bearing Minerals in Acids. **Mining, Metallurgy & Exploration** 36, 215–225 (2019).

Harvey, D. (2002). External standards or standard additions? Selecting and validating a method of standardization. **Journal of Chemical Education**, 79(5), 613.

Higuera, J. M., Silva, A. B. S., & Nogueira, A. R. A. (2019). Multi-energy calibration: A practical method for determination of macro and micro nutrients in meat by ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 30(12), 2575–2581.

Hosseini, S. A., Raygan, S., Rezaei, A., & Jafari, A. (2017). Leaching of nickel from a secondary source by sulfuric acid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5(4), 3922–3929.

IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, Compiled*, **Blackwell Scientific Publications, Oxford**, 2nd Ed., 1997.

Jha, M. K., Choubey, P. K., Dinkar, O. S., Panda, R., Jyothi, R. K., Yoo, K., & Park, I. (2021). Recovery of Rare Earth Metals (REMs) from Nickel Metal Hydride Batteries of Electric Vehicles. **Minerals**, 12(1), 34.

Jiang, Y. ju, Deng, Y. chun, & Bu, W. gang. (2015). Pyrometallurgical Extraction of Valuable Elements in Ni-Metal Hydride Battery Electrode Materials. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, 46(5), 2153–2157.

Landa-Castro, M., Aldana-González, J., Montes de Oca-Yemha, M. G., Romero-Romo, M., Arce-Estrada, E. M., & Palomar-Pardavé, M. (2020). Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline). **Journal of Alloys and Compounds**, 830, 154650.

Larsson, K., Ekberg, C., & Ødegaard-Jensen, A. (2013). Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste: Part II: Mixer-settler experiments. **Hydrometallurgy**, 133, 168–175.

Lawler, J. E., Sneden, C., Cowan, J. J., Ivans, I. I., & Hartog, E. A. den. (2009). Improved laboratory transition probabilities for ce ii, application to the cerium abundances of the sun and five r-process-rich, metal-poor stars, and rare earth lab data summary. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, 182, 51–79.

Lie, J., Lin, Y. C., & Liu, J. C. (2021). Process intensification for valuable metals leaching from spent NiMH batteries. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, 167.

Long, G. L., & Winefordner, J. D. (1983). Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, 55(7), 712A-724A.

Lu, Y., Han, X., & Li, Z. (2021). Enabling intelligent recovery of critical materials from li-ion battery through direct recycling process with internet-of-things. **Materials**, 14(23).

- Machado, R. C., Silva, A. B. S., Amaral, C. D. B., Virgilio, A., & Nogueira, A. R. A. (2019). Internal standardization as a strategy to overcome non-spectral interferences in the determination of As, Cd and Pb in mineral fertilizers by synchronous vertical dual view (SVDV) ICP OES. **Analytical Methods**, 12(1), 39–45.
- Maroufi, S., Nekouei, R. K., Hossain, R., Assefi, M., & Sahajwalla, V. (2018). Recovery of Rare Earth (i.e., La, Ce, Nd, and Pr) Oxides from End-of-Life Ni-MH Battery via Thermal Isolation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6(9), 11811–11818.
- Martins, M. A. R., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2019). Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, 48(7), 962–982.
- McCleverty, J. A., & Meyer, T. J. (2003). Section I: Ligands. *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology.*, 1, 25–39.
- McNeice, J., Ghahreman, A. (2018). Selective Oxidation of Cerium in Rare Earth Solutions, a Comparison of Four Oxidants. In: , *et al.* Rare Metal Technology 2018. TMS 2018. **The Minerals, Metals & Materials Series. Springer**, Cham.
- Meggers, W. F., Corliss, C. H., & Scribner, B. F. (1975). **Tables of Spectral-Line Intensities: Part 1, Arranged by Elements.**
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2015). Leaching of base metals from spent Ni–metal hydride batteries with emphasis on kinetics and characterization. **Hydrometallurgy**, 158, 172–179.
- Miller J. N and Miller J. C., “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry,” 4th Edition, **Pearson Education**, England, 2000.
- Narbutta J. Fundamentals of solvent extraction of metal ions, in Colin F. Poole (Ed.), *Handbooks in separation science: Liquid-phase extraction*, **Elsevier Inc., Amsterdam**, 2020, pp 121-155
- Nave, G., Johansson, S., Learner, R. C. M., Thorne, A. P., & Brault, J. W. (1994). A New Multiplet Table for Fe. **ArXiv: Astrophysics**, 94, 221.
- Ni, S., Su, J., Zhang, H., Zeng, Z., Zhi, H., & Sun, X. (2021). A cleaner strategy for comprehensive recovery of waste SmCo magnets based on deep eutectic solvents. **Chemical Engineering Journal**, 412, 128602.
- Nilchi, Abdolreza & Yaftian, Mohammad Reza & G. Aboulhasanlo, & Rasouli Garmarodi, Somayeh. (2009). Adsorption of selected ions on hydrous cerium oxide. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 279.,
- NIST critically selected stability constants of metal complexes database [electronic resource] in SearchWorks catalog. (n.d.). **Retrieved February 21, 2022, from <https://searchworks.stanford.edu/view/7600995>**
- Peppard, D. F., Mason, G. W., Maier, J. L., & Driscoll, W. J. (1957). Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 4(5–6), 334–343.
- Pereira, H. S., Nogueira Da Silva, K. R., de Pádua Melo, E. S., Aragão Do Nascimento, V., & Raposo, J. L. (2020). Multi-energy calibration: An easy strategy for fast and accurate determination of macro- and micro-nutrients in biomass waste samples by ICP OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 35(8), 1558–1565.
- Petranikova, M., Ebin, B., & Tunsu, C. (2019). Selective recovery of cobalt from the

secondary streams after NiMH batteries processing using Cyanex 301. **Waste Management**, 83, 194–201.

Petranikova, M., Herdzyk-Koniecko, I., Steenari, B. M., & Ekberg, C. (2017). Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale. **Hydrometallurgy**, 171, 128–141.

Pickering, J. C., Raassen, A. J. J., Uylings, P. H. M., & Johansson, S. (1998). The Spectrum and Term Analysis of Co(II) . **The Astrophysical Journal Supplement Series**, 117(1), 261–311.

Picot-Allain, C., Mahomoodally, M. F., Ak, G., & Zengin, G. (2021). Conventional versus green extraction techniques — a comparative perspective. **Current Opinion in Food Science**, 40, 144–156.

Pinheiro, R. F., Michielin, L., Martins, T. R., Wildgrube, T., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2021). Application of mechanical processing operations for the recycling of nickel metal hydride batteries. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 23(6), 2148–2161.

Polyakova, E. v., & Pelipasov, O. v. (2020). Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 173, 105988.

Rabah, M. A., Farghaly, F. E., & Abd-El Motaleb, M. A. (2008). Recovery of nickel, cobalt and some salts from spent Ni-MH batteries. **Waste Management**, 28(7), 1159–1167.

RasouLNia, P., Barthen, R., Valtonen, K., & Lakaniemi, A. M. (2021). Impacts of Phosphorous Source on Organic Acid Production and Heterotrophic Bioleaching of Rare Earth Elements and Base Metals from Spent Nickel-Metal-Hydride Batteries. **Waste and Biomass Valorization**, 12(10), 5545–5559.

Rinne, M., Elomaa, H., Porvali, A., & Lundström, M. (2021). Simulation-based life cycle assessment for hydrometallurgical recycling of mixed LIB and NiMH waste. **Resources, Conservation and Recycling**, 170.

Schaeffer, N., Conceição, J. H. F., Martins, M. A. R., Neves, M. C., Pérez-Sánchez, G., Gomes, J. R. B., Papaiconomou, N., & Coutinho, J. A. P. (2020). Non-ionic hydrophobic eutectics-versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. **Green Chemistry**, 22(9), 2810–2820.

Schaeffer, N., Martins, M. A. R., Neves, C. M. S. S., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2018). Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals. **Chemical Communications**, 54(58), 8104–8107.

Schaeffer, N., Passos, H., Gras, M., Rodriguez Vargas, S. J., Neves, M. C., Svecova, L., Papaiconomou, N., & Coutinho, J. A. P. (2020). Selective separation of manganese, cobalt, and nickel in a fully aqueous system. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 8(32), 12260–12269.

SCHAEFFER, Nicolas et al. Non-ionic hydrophobic eutectics-versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. **Green Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 2810-2820, 2020.

Shiloy V, Gogolev A, Fedoseev A, Perminoy V (2014) Mechanism of cerium (III) oxidation with ozone in sulfuric acid solutions. **Radiochemistry** 56(4):339–441

- Soares, S., & Rocha, F. R. P. (2020). Multi-energy calibration to circumvent matrix effects in the determination of biodiesel quality parameters by UV–Vis spectrophotometry. *Talanta*, 209.
- Tang, K., Ciftja, A., van der Eijk, C., Wilson, S., & Tranell, G. (2013). Recycling of the rare earth oxides from spent rechargeable batteries using waste metallurgical slags. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 49(2), 233–236.
- Tanong, K., Tran, L. H., Mercier, G., & Blais, J. F. (2017). Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. *Journal of Cleaner Production*, 148, 233–244.
- Tereshatov, E. E., Boltoeva, M. Y., & Folden, C. M. (2016). First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: Indium extraction from hydrochloric and oxalic acids. *Green Chemistry*, 18(17), 4616–4622.
- van Osch, D. J. G. P., Parmentier, D., Dietz, C. H. J. T., van den Bruinhorst, A., Tuinier, R., & Kroon, M. C. (2016). Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents. *Chemical Communications*, 52(80), 11987–11990.
- Vargas, S. J. R., Passos, H., Schaeffer, N., & Coutinho, J. A. P. (2020). Integrated leaching and separation of metals using mixtures of organic acids and ionic liquids. *Molecules*, 25(23).
- Vargas, S. J. R., Schaeffer, N., Souza, J. C., da Silva, L. H. M., & Hespanhol, M. C. (2021). Green separation of lanthanum, cerium and nickel from waste nickel metal hydride battery. *Waste Management*, 125, 154–162.
- Verhulst D, Lakshmanan VI (2011) Hydrometallurgy of chlorides: a review of recent developments. In: **EPD Congress 2011**. Wiley, pp 398–413
- Vieira, A. L., Gonçalves, D. A., Virgilio, A., Ferreira, E. C., Jones, B. T., Donati, G. L., & Gomes Neto, J. A. (2019). Multi-energy calibration for the determination of non-metals by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5), 972–978.
- Virgilio, A., Gonçalves, D. A., McSweeney, T., Gomes Neto, J. A., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2017). Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 982, 31–36.
- Virgilio, A., Silva, A. B. S., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2020). Calculating limits of detection and defining working ranges for multi-signal calibration methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(8), 1614–1620.
- Watson, E. K., Rickelton, W. A., Robertson, A. J., & Brown, T. J. (1988). A liquid phosphine oxide: Solvent extraction of phenol, acetic acid and ethanol. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6(2), 207–220.
- Williams, C. B., Amais, R. S., Fontoura, B. M., Jones, B. T., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2019). Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 116, 151–157.
- Xu, X., Li, R., Chen, J., Yang, J., Wu, Y., Liu, J., Huang, Y.-G., Chen, S., Ye, X., & Wang, W. (2022). Enhancing the Phosphate Adsorption of a Polyallylamine Resin in

Alkaline Environments by Lanthanum Oxalate Modification. **ACS Omega**, 7(23), 19743–19753.

Yu P, Hayes S, O'Keefe M, Stoffer J (2006) The phase stability of cerium species in aqueous systems: II. The formula systems. Equilibrium considerations and pourbaix diagram calculations. **Electrochemical Society** 153(1):C74–C79

Yu, Pu; Hayes, Scott A.; O'Keefe, Thomas J.; O'Keefe, Matthew J.; Stoffer, James O. (2006). The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems. **Journal of The Electrochemical Society**, 153(1), C74.