

MAIBY CABRAL MESQUITA

**EXTRAÇÃO DE COBALTO(II), FERRO(III) E NÍQUEL(II) NA PRESENÇA
DE KSCN UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS
FORMADOS POR POLI(ÓXIDO DE ETILENO) OU
COPOLÍMERO TRIBLOCO L35 E SAIS DE SULFATO**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010**

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

T

M582e
2010

Mesquita, Maiby Cabral, 1983-

Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato / Maiby Cabral Mesquita. – Viçosa, MG, 2010. xv, 66f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

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

1. Sistemas aquosos bifásicos. 2. Extração (Química).
3. Cobalto. 4. Ferro. 5. Níquel. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 541.3

MAIBY CABRAL MESQUITA

**EXTRAÇÃO DE COBALTO(II), FERRO(III) E NÍQUEL(II) NA PRESENÇA
DE KSCN UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS
FORMADOS POR POLI(ÓXIDO DE ETILENO) OU
COPOLÍMERO TRIBLOCO L35 E SAIS DE SULFATO**

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

APROVADA: 04 de outubro de 2010.

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Coorientador)

Prof. Liovando Marciano da Costa

Prof^a. Ana Clarissa dos Santos Pires

Doutor Rodrigo Lassarote Lavall

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

Aos meus queridos pais, Chico da Bília (no coração) e Marta Cabral, a quem realmente devo tudo o que sou hoje. Ao meu noivo Lucas, pelo amor constante e pelo apoio incondicional.

Dedico este trabalho.

“Sucesso é avançar de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo”

Winston Churchill

“A glória não consiste em não cair nunca, mas em levantar-se todas as vezes que seja necessário”

Mario Benedetti

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela realização de mais um ideal.

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

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

À minha mãe Marta Cabral, um agradecimento especial com profunda admiração, por todo amor dedicado, por sua infinita preocupação, amizade, incentivo e ensinamentos que sempre foram fundamentais.

Ao meu pai Chico da Bília (*in memoriam*) pelo amor, pela criação, por todos os ensinamentos e boas ações que ficaram marcadas em meu coração.

Ao meu noivo Lucas pelo constante companheirismo, amor, incentivo, compreensão, respeito e carinho que foram essenciais nesta etapa.

À Maytê e Tato por seus esforços incansáveis, minimizando a distância e a saudade de todos que amo. Pelos momentos de alegria, incentivo, ajuda, conselhos preciosos e sábias palavras nos momentos de aflição.

Ao Leleco e Camila, James e Zita por acreditarem em mim e pela enorme torcida.

À Tuca, André, Bruno, Pedro e Elisa pelo carinho e apoio.

À minha família por enriquecer minha vida.

Às “irmãs de Viçosa” Luana e Luciana pelos momentos compartilhados, apoio, amizade, carinho e conversas que auxiliaram durante o período do Mestrado.

À Tia Glória e Expedito pelo carinho, preocupação e torcida.

À professora Carminha, agradeço pela orientação, oportunidade, compreensão, ensinamentos, apoio, conversas, confiança e pela seriedade no desempenho deste trabalho. Ao professor Luis Henrique pela coorientação e pelos inestimáveis ensinamentos ao longo do trabalho.

À fiel amiga Marina pela amizade verdadeira apesar da distância e por sempre me encorajar, apoiar e torcer.

Aos novos grandes amigos Aparecida, Igor, Pamela, Anna Isabel, Flaviane, Fernanda, Julieta, Elba, Eder, Letícia e Vivianne pelo apoio, convívio, conselhos, conversas e pelos momentos divertidos e descontraídos que compartilhamos. Em especial, ao Igor e Aparecida pela generosidade, dedicação e ajuda. À Anna Isabel e Flaviane pela ajuda indispensável na fase final desta etapa.

Aos colegas do QUIVECOM pelo apoio, amizade e agradável convivência. À Pamela, em especial, pela valiosa contribuição no trabalho.

Ao Ricardo Natalino (Xuxu) pelo empenho na realização de inúmeras análises.

À Tiana e Geraldo pela receptividade, acolhida e por tornarem os dias em Viçosa mais agradáveis.

Ao Rodrigo e aos professores Liovando e Ana Clarissa por aceitarem o convite para participar desta defesa.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram para este trabalho, a minha sincera e eterna gratidão!

BIOGRAFIA

MAIBY CABRAL MESQUITA, filha de Francisco Victor Mesquita e Marta Eliza Cabral Mesquita, nasceu em 08 de fevereiro de 1983, na cidade de Três Pontas, Minas Gerais.

Em agosto de 2003 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, diplomando-se com o título de Licenciado em dezembro de 2007 e Bacharel em julho de 2008.

Em março de 2009, iniciou o curso no Programa de Pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em outubro de 2010.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv

Capítulo 1: Revisão de Literatura.....	1
1. Introdução.....	1
1.1. Níquel.....	3
1.2. Cobalto.....	7
1.3. Processos de obtenção de níquel e cobalto.....	10
1.4. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB).....	16
1.5. A utilização de SAB na extração de íons metálicos.....	20
2. Objetivos.....	23
Referências bibliográficas.....	24

Capítulo 2: Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato.....	34
Resumo.....	34
Abstract.....	35
1. Introdução.....	36
2. Parte Experimental.....	38
2.1. Equipamentos.....	38
2.2. Materiais e reagentes.....	39
2.3. Composição do sistema aquoso bifásico.....	39
2.4. Extração líquido-líquido.....	41
2.5. Efeito da quantidade de extratante adicionada.....	41
2.6. Influência do pH.....	42

2.7. Influência do eletrólito formador do SAB.....	42
2.8. Influência da hidrofobicidade das fases do SAB.....	42
3. Resultados e discussões.....	43
3.1. Comportamento de extração.....	43
3.2. Efeito do pH.....	47
3.3. Efeito do eletrólito.....	49
3.4. Efeito da hidrofobicidade das fases.....	52
3.5. Fator de separação ($S_{M,N}$).....	56
4. Conclusões.....	59
Referências bibliográficas.....	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- C_{pol}^{FS} – Concentração de polímero na fase superior
- C_{pol}^{FI} – Concentração de polímero na fase inferior
- C_{sal}^{FS} – Concentração de sal na fase superior
- C_{sal}^{FI} – Concentração de sal na fase inferior
- CLA – Comprimento da linha de amarração
- CMC – Concentração micelar crítica
- D – Coeficiente de distribuição
- % E – Porcentagem de extração
- EAA – Espectrometria de absorção atômica
- ELT – Extração líquido-líquido tradicional
- EO – Óxido de etileno
- FI – Fase inferior
- FS – Fase superior
- K – Constante de estabilidade ou constante de formação
- LA – Linha de amarração
- LB – Linha binodal
- LME – London Metal Exchange
- % (m/m) – Porcentagem massa/massa
- M_n – Massa molar média numérica
- n_M^{FS} – Número de mol de íon metálico na fase superior
- n_M^T – Número total de mol de íon metálico no sistema
- PEO – Poli(óxido de etileno)
- PO – Óxido de propileno
- $S_{M,N}$ – Fator de separação entre duas espécies diferentes
- SAB – Sistema(s) aquoso(s) bifásico(s)
- TR – Terras raras

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1: Revisão de Literatura

Figura 1	Principais aplicações do níquel.....	6
Figura 2	Principais aplicações do cobalto.....	9
Figura 3	Fórmula estrutural do ácido bis(2-etilhexil) fosfórico.....	11
Figura 4	Fórmula estrutural da trioctilamina.....	12
Figura 5	Fórmula estrutural do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.....	13
Figura 6	Estrutura do Cyanex 923.....	14
Figura 7	Fórmula estrutural do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico.....	14
Figura 8	Fórmula estrutural do cloreto de metiltrioctil amônio.....	15
Figura 9	Composições químicas para um ponto de mistura do SAB formado por copolímero tribloco L35 + sulfato de lítio + água, a 25,0°C.....	17
Figura 10	Representação gráfica de um diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB formado por polímero, sal inorgânico e água.....	18

Capítulo 2: Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato

- Figura 1** Efeito da quantidade de extratante KSCN adicionada à FS do SAB sobre a % E de Co(II), Fe(III) e Ni(II) utilizando o sistema L35 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O em pH 1,0. (●) Cobalto; (▲) Ferro; (■) Níquel; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$)..... 44
- Figura 2** Influência do pH sobre a % E dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) em diferentes quantidades de KSCN adicionadas à FS do SAB. SAB PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O em (●) pH 1,0; (▲) pH 1,5; (■) pH 2,0; (▼) pH 4,0; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$)..... 48
- Figura 3** Efeito do eletrólito formador do SAB sobre a % E de metais, em diferentes quantidades de extrator KSCN adicionadas à FS do SAB. Sistemas formados por L35 em pH 2,0. (A) Co(II) + (●) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (○) Li_2SO_4 ; (B) Ni(II) + (■) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (□) Li_2SO_4 ; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$)..... 49
- Figura 4** Efeito do eletrólito formador do SAB sobre a % E de metais, em diferentes quantidades de extrator KSCN adicionadas à FS do SAB. Sistemas formados por PEO1500 em pH 2,0. (A) Co(II) + (●) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (○) Li_2SO_4 (B) Ni(II) + (■) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (□) Li_2SO_4 ; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$)..... 50
- Figura 5** Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa através do modelo de interação cátion-PEO..... 51

Figura 6 Influência da hidrofobicidade das fases do SAB sobre a % E de metais em diferentes quantidades de KSCN adicionadas à FS do SAB. Sistemas formados por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em pH 4,0. **(A)** Co(II) + (●) L35 ou (○) PEO; Fe(III) + (▲) L35 ou (△) PEO **(B)** Ni(II) + (■) L35 ou (□) PEO; ([metal] = 0,250 mmol kg⁻¹; T = 25,0 °C)..... 53

Figura 7 Esquema de formação da micela. (A) Macromolécula do copolímero L35 com unidades de óxido de etileno e óxido de propileno, (B) SAB formado pelo copolímero L35 e sal, (C) micela com núcleo hidrofóbico e coroa hidrofílica..... 55

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1: Revisão de Literatura

Tabela 1	Reserva e produção mundial de níquel.....	5
Tabela 2	Ligas de cobalto, composição e utilização industrial.....	8

Capítulo 2: Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato

Tabela 1	Concentrações de polímero e sal na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global dos SAB estudados a 25,0 °C, para o comprimento de linha de amarração (CLA) investigado.....	40
Tabela 2	Concentração de polímero e sal nas soluções-estoque utilizadas para preparar os SAB.....	40
Tabela 3	Fatores de separação $S_{Co,Ni}$, $S_{Co,Fe}$ e $S_{Fe,Ni}$ obtidos para diferentes SAB de acordo com o pH do meio.....	58

RESUMO

MESQUITA, Maiby Cabral, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2010. **Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Luis Antonio Minim.

Uma das principais fontes não naturais de cobalto e níquel são as baterias recarregáveis. A recuperação destes metais nestes materiais tem recebido considerável atenção devido aos seus altos valores econômicos e ao impacto que provocam ao meio ambiente. Normalmente os processos de obtenção de níquel e cobalto envolvem a extração por solventes para separar metais presentes nas baterias. Contudo, estes solventes são tóxicos, inflamáveis e muitas vezes maléficos ao homem e ao ambiente. Assim é necessário desenvolver métodos de extração menos impactantes ao ambiente. O sistema aquoso bifásico (SAB) surge como uma alternativa promissora, segura e limpa para a extração estratégica de metais em substituição a tradicional extração líquido-líquido, pois não utilizam solventes orgânicos e são constituídos majoritariamente por água. Neste trabalho foi desenvolvido um método verde de extração e/ou separação de Co(II), Fe(III) e Ni(II) utilizando SAB. A influência da quantidade de substância do extratante KSCN adicionada (0,2 a 1,4 mmol) ao sistema, do pH (1,0 a 4,0), do polímero formador do SAB (L35 ou PEO1500) e do eletrólito formador do SAB (sulfato de amônio ou sulfato de lítio) sobre a porcentagem de extração e conseqüentemente sobre o fator de separação ($S_{M,N}$) dos metais foi investigada. Os melhores $S_{M,N}$ foram alcançados utilizando-se o SAB PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O e quantidade de substância KSCN = 1,4 mmol. Os fatores de separação obtidos foram $S_{\text{Co,Fe}} = (3,44 \pm 0,73) 10^3$ e $S_{\text{Co,Ni}} = (1,53 \pm 0,15) 10^4$ em pH 4,0 e $S_{\text{Fe,Ni}} = (4,38 \pm 0,26) 10^3$ em pH 2,0.

ABSTRACT

MESQUITA, Maiby Cabral, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October of 2010. **Extraction of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) in the presence of KSCN using aqueous two-phase systems formed of poly(ethylene oxide) or triblock copolymer L35 and sulfate salts.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Co-Advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Luis Antonio Minim.

A major source of unnatural cobalt and nickel are rechargeable batteries. The recovery of these metals in these materials has received considerable attention due to their high economic values and the impact they cause to the environment. Normally the produce for obtaining nickel and cobalt involve solvent extraction to separate metals contained in batteries. However, these solvents are toxic, flammable and often harmful to humans and the environment. So it is necessary to develop extraction methods have less impact on the environment. The aqueous two-phase system (ATPS) emerges as a promising alternative, safe and clean for the extraction of metals strategy to replace the traditional liquid-liquid extraction, because it does not use organic solvents and consist mostly of water. In this work was developed a green method of extraction and/or separation of Co(II), Fe(III) and Ni(II) using ATPS. The influence of the amount of the extractant added KSCN (0.2 to 1.4 mmol) to the system, pH (1.0 to 4.0), the polymer forming the ATPS (L35 or PEO1500) and trainer of the electrolyte ATPS (ammonium sulfate or lithium sulfate) on the percentage of extraction and therefore on the separation factor ($S_{M,N}$) of metals was investigated. Best $S_{M,N}$ were achieved using the ATPS PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O and an amount of substance KSCN = 1.4 mmol. The separation factors obtained were $S_{\text{Co,Fe}} = (3.44 \pm 0.73) 10^3$ and $S_{\text{Co,Ni}} = (1.53 \pm 0.15) 10^4$ at pH 4.0 and $S_{\text{Fe,Ni}} = (4.38 \pm 0.26) 10^3$ at pH 2.0.

Capítulo 1

Revisão de Literatura

1. Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias está crescendo exponencialmente e tem elevado drasticamente a produção e o consumo de produtos contendo níquel e cobalto. Conseqüentemente, a demanda mundial por tais metais está aumentando de forma progressiva enquanto fontes primárias estão sendo exauridas, levando a uma rápida diminuição de suas fontes não renováveis [1].

Níquel e cobalto são metais de grande importância, pois são utilizados na confecção de produtos como: superligas, catalisadores, reagentes químicos, ligas metálicas e na produção de baterias que são empregadas, em grande parte, em eletro-eletrônicos como celulares e computadores portáteis [2]. Estes produtos, depois de certo tempo de utilização, geram um descarte expressivo de níquel e cobalto que, por sua vez, possuem alto valor agregado.

A significativa quantidade de resíduos gerados vem contribuindo para a contaminação de diversas áreas, representando um sério agravante ao meio ambiente [3]. Este fato, associado ao valor econômico do cobalto e do níquel, mostra a importância em se desenvolver novos processos de reciclagem eficientes, buscando a redução de resíduos gerados, trazendo assim benefícios sustentáveis em termos ambientais e econômicos [4].

A reciclagem e/ou recuperação visa à produção relevante de níquel e cobalto, atualmente extraídos de minas, para reinserção destes em aplicações domésticas e

industriais, contribuindo para uma menor agressão ao meio ambiente e conservação dos recursos naturais, uma vez que reduzirá a necessidade de mineração.

Cobalto e níquel são metais que apresentam características e propriedades semelhantes o que torna sua separação bastante difícil, sendo este um problema clássico da química [2]. O processo de reciclagem de cobalto e de níquel de matrizes complexas é semelhante ao processo de obtenção destes metais a partir do minério, entretanto, pode ser mais simples e mais barato [5]. De acordo com a literatura, a obtenção desses metais é basicamente realizada com o emprego de duas rotas de tratamento: a rota pirometalúrgica e a rota hidrometalúrgica [6].

A rota hidrometalúrgica destaca-se por ser considerada eficiente e seletiva na recuperação de metais a partir de matrizes complexas. Os processos hidrometalúrgicos apresentam algumas vantagens em relação aos processos pirometalúrgicos como menor custo energético, menor poluição atmosférica e possibilidade de recuperação de reagentes, fazendo com que ela seja mais utilizada. Nesta rota utiliza-se a extração líquido-líquido para separar o metal de interesse dos demais metais presentes na amostra [7]. A extração líquido-líquido permite a combinação de diversos solventes e agentes extratantes, melhorando assim a eficiência de separação. Todavia, tal técnica faz uso de solventes orgânicos que são muitas vezes tóxicos e/ou inflamáveis [8].

Portanto, desenvolver tecnologias alternativas para a obtenção, bem como para a recuperação de metais é um trabalho relevante. Neste contexto os sistemas aquosos bifásicos (SAB) [9] surgem como uma técnica ambientalmente segura para a obtenção e/ou recuperação de metais, pois eles não utilizam solventes orgânicos e são constituídos majoritariamente por água.

O sistema aquoso bifásico é reconhecido como um sistema altamente eficiente na purificação e extração de biomoléculas (proteínas, enzimas, etc.) [10,11] e tem sido aplicado também na extração de íons metálicos [9,12-14]. Esses resultados satisfatórios

vêm ao encontro da necessidade da sociedade de desenvolver técnicas de obtenção e/ou recuperação que sigam os princípios da química verde [15], ou seja, sem maiores impactos ambientais, que são observados nas técnicas de extração atualmente empregadas, as quais demandam a utilização de solventes orgânicos [8,16].

Logo, o desenvolvimento de nova metodologia na obtenção e/ou recuperação dos metais empregando os SAB é de grande importância em termos tecnológicos, econômicos e ambientais.

1.1. Níquel

O homem utiliza o níquel desde a antiguidade. Os primeiros registros de uso desse metal se dão através da presença do níquel na composição de moedas japonesas de 800 anos a.C., gregas de 300 anos a.C. e em armamentos de 300 ou 400 anos a.C. que possuíam conteúdo de níquel variando de 5 a 15 %. Porém, sua descoberta aconteceu por volta de 1751, quando foi isolado por Axel Frederick Cronstedt [17,18].

No final do século XIX, a descoberta de relevantes depósitos minerais de níquel no Canadá deu início à sua aplicação industrial em larga escala, tendo como base não só as ligas de níquel com ferro, mas com outros metais [19].

A importância do níquel foi inexpressiva para a economia industrial até 1820, quando Michael Faraday e colaboradores foram bem sucedidos na produção de uma liga sintética de ferro-níquel, proporcionando grande contribuição para o desenvolvimento da indústria mundial [20].

O níquel é um elemento de ocorrência natural, encontrado principalmente como óxidos e sulfetos [21]. Os minérios sulfetados são constituídos, além do níquel, por quantidades apreciáveis de sulfetos de cobre, cobalto e ferro, e podem apresentar alguns

metais valiosos (platina, prata e ouro). Os minerais mais importantes são a pentlandita $((\text{Fe,Ni})_8\text{S}_9)$ e a milerita (NiS) [20].

Já os minérios lateríticos, conhecidos como oxidados, são minérios de níquel que se encontram na forma de um complexo de óxidos de silício, ferro e magnésio, com a presença de cobalto, apresentando teores médios de níquel em torno de 1,95 % [22]. Os minerais mais importantes são a garnierita $((\text{Mg,Ni})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$ e limonita niquelífera $((\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n)$ [23].

Aproximadamente 60 % da atual produção mundial de níquel são oriundas dos minérios sulfetados e o restante dos minérios lateríticos. Entretanto, cerca de 70 % das reservas de níquel estão presentes em depósitos lateríticos [24]. Em virtude do rápido aumento do consumo mundial de níquel juntamente com a diminuição das reservas de minérios sulfetados, os minérios lateríticos estão se tornando uma importante fonte para o níquel [6].

A Tabela 1 apresenta as principais reservas mundiais de níquel que estão em Cuba, Austrália, Canadá, Indonésia e Nova Caledônia. O Brasil merece destaque por possuir uma das sete maiores reservas mundial, sendo distribuída entre os Estados de Goiás (40,0 %), Pará (33,3 %), Piauí (23,7 %), Minas Gerais (2,5 %) e São Paulo (0,5 %) [25].

Os maiores produtores de minério de níquel (Tabela 1) são a Rússia, Canadá, Austrália e Indonésia. Em 2007, a produção mundial do minério de níquel foi de 1.454.200 toneladas, de acordo com dados do London Metal Exchange (LME) [26].

Tabela 1. Reserva e produção mundial de níquel [25].

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (10 ³ t)		Produção ⁽²⁾ (t)		
	2007 ^(p)	%	2006 ^(r)	2007 ^(p)	%
Brasil	9.466	6,4	82.492	58.317	3,6
Austrália	27.000	18,4	185.000	180.000	11,0
Cuba	23.000	15,6	75.000	77.000	4,7
Canadá	15.000	10,2	233.000	258.000	15,7
Indonésia	13.000	8,8	140.000	145.000	8,8
Nova Caledônia	15.000	10,2	103.000	119.000	7,3
África do Sul	12.000	8,2	41.600	42.000	2,6
Rússia	9.200	6,3	320.000	322.000	19,6
China	7.600	5,2	82.100	80.000	4,9
Filipinas	5.200	3,5	58.900	88.400	5,4
Rep. Dominicana	1.000	0,7	46.500	47.000	2,9
Colômbia	1.100	0,8	94.100	99.500	6,1
Botswana	920	0,6	38.000	35.000	2,1
Grécia	900	0,6	21.700	20.100	1,2
Venezuela	630	0,4	20.000	20.000	1,2
Zimbabwe	260	0,2	8.820	9.000	0,6
Outros Países	5.900	4,0	34.300	41.000	2,5
Total	142.365	100,0	1.584.512	1.641.317	100,0

Fonte: Mineral Commodity Summaries, 2008

Notas: (1) Inclui reservas medidas e indicadas, em níquel contido;

(2) Dados de produção de Ni contido no minério

(p) Dados preliminares

(r) Dados revisados

O níquel apresenta diversas qualidades como alta resistência à corrosão, oxidação e à temperatura elevada, e é capaz de ser magnetizado. Em virtude desses atributos, o níquel é considerado um metal estratégico e é utilizado em numerosos produtos nos setores industrial, bélico, aeroespacial, naval e construção civil [22]. Seu emprego com outros metais é relevante na fabricação de aço inoxidável e ligas não

ferrosas resistentes ao impacto e à corrosão [6,27]. Encontra-se na produção de outras ligas metálicas para a confecção de ímãs (metal Alnico) [28], superligas, baterias recarregáveis [5], catalisadores, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição (Figura 1).

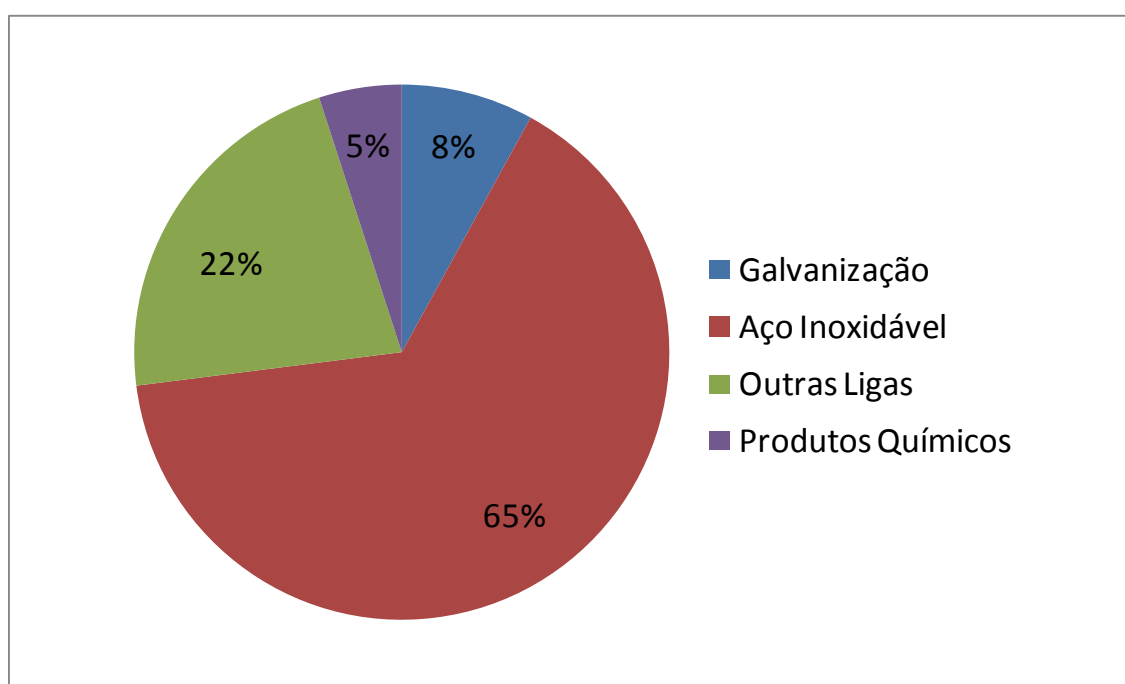


Figura 1. Principais aplicações do níquel. Adaptada da LME [26].

Nos países industrializados, o níquel tem aproximadamente 70 % de utilização na siderurgia, sendo os 30 % restantes divididos em ligas não-ferrosas, galvanoplastia e outros.

Além da utilização na forma primária, pode-se mencionar a forma reciclada, largamente utilizada na siderurgia, dando origem ao níquel secundário ou sucata de níquel. A reciclagem de metais minimiza o impacto ambiental, preservando as fontes não renováveis e evitando o despejo de toneladas de resíduos [22].

Os resíduos da produção de ligas, como o aço, da combustão de óleo combustível e de carvão mineral e atividades de mineração estão entre as principais fontes de poluição do ambiente e conseqüentemente do homem.

Em pequenas quantidades, o níquel tem sido classificado como um elemento importante ao desenvolvimento, no entanto em doses elevadas é tóxico podendo causar: irritação gastrointestinal com náuseas e vômitos, dor de cabeça, fraqueza muscular, alterações cardíacas e alergia. A partir século XX, houve um aumento considerável dos casos de alergia ao níquel devido ao crescente uso de produtos feitos de ligas de níquel. O excesso de níquel pode aumentar a incidência de câncer pulmonar e gastrintestinal [29].

1.2. Cobalto

O cobalto foi descoberto por George Brandt por volta de 1735. Porém, compostos de cobalto foram muito utilizados durante séculos para transmitir cor azul para esmaltes e cerâmicas. A sobrevivência de algumas civilizações antigas, que viveram por volta do ano 100 a.C., dependeu da arte de colorir com cobalto [28].

O elemento Co constitui apenas 0,001 % da crosta terrestre, onde se apresenta em pequenas quantidades ou associado a outros elementos. A fonte natural de cobalto são os minérios economicamente importantes como: cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs_2), eritrita ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e lineíta (Co_3S_4), os quais estão sempre associados aos minérios de cobre e de níquel como sulfetos, óxidos e arsenetos, sendo produzido como um subproduto das atividades de mineração de níquel e de cobre [28,30].

Os maiores produtores minerais de cobalto são República Democrática do Congo, Canadá, Zâmbia, Rússia e China. A produção mundial de minério de cobalto em 2007 foi de 54.000 toneladas, de acordo com dados do LME [26].

O metal é largamente utilizado em diversas aplicações comerciais, industriais e militares, sendo a principal utilização na indústria metalúrgica para produção de aços com características especiais de dureza e resistência (Tabela 2). Seu emprego tem destaque na produção de eletrodos de baterias recarregáveis. Participa da fabricação de superligas que são utilizadas na confecção de peças das turbinas de gás em motores de aviões, também são aplicadas em veículos espaciais, reatores nucleares e usinas termoeletricas [2,28] (Figura 2).

Tabela 2. Ligas de cobalto, composição e utilização industrial [30].

Tipo de liga	Composição	Utilização
Superligas resistentes à corrosão	cobalto, cromo, níquel, tungstênio, tântalo, alumínio, titânio e zircônio	lâminas de corte
ligas magnéticas	cobalto, níquel, alumínio, cobre e titânio	indústria eletroeletrônica
aços de alta resistência	cromo e cobalto (25-65 %)	peças de equipamentos que necessitam de aço altamente resistente ao calor, tais como turbinas de aviões
aços com propriedades especiais	cromo, níquel, molibdênio e 65 % de cobalto	implantes cirúrgicos
aço “metal duro” produzido por processo de “sinterização”*	pó de cobalto, ligante na produção de ligas com o carbeto de tungstênio e/ou titânio, tântalo, nióbio e molibdênio	lâminas de corte, brocas e discos para polimento de diamantes

*Sinterização: é um processo de preparação de ligas metálicas, no qual a mistura de seus componentes é prensada e submetida à temperatura abaixo do seu ponto de fusão.

Constituinte de catalisadores para as indústrias petroquímica e química, ligas resistentes à corrosão, ferramentas de diamantes, corantes e pigmentos (Figura 2). Encontra-se na composição de ligas especiais Alnico, que são ligas de ferro contendo alumínio, níquel e cobalto, além de pequenas quantidades de outros elementos, utilizadas na produção de ímãs artificiais [28], aplicadas em motores elétricos e geradores de pequeno porte. Tais ligas foram muito usadas em instrumentos de medidas, como velocímetros e tacógrafos.

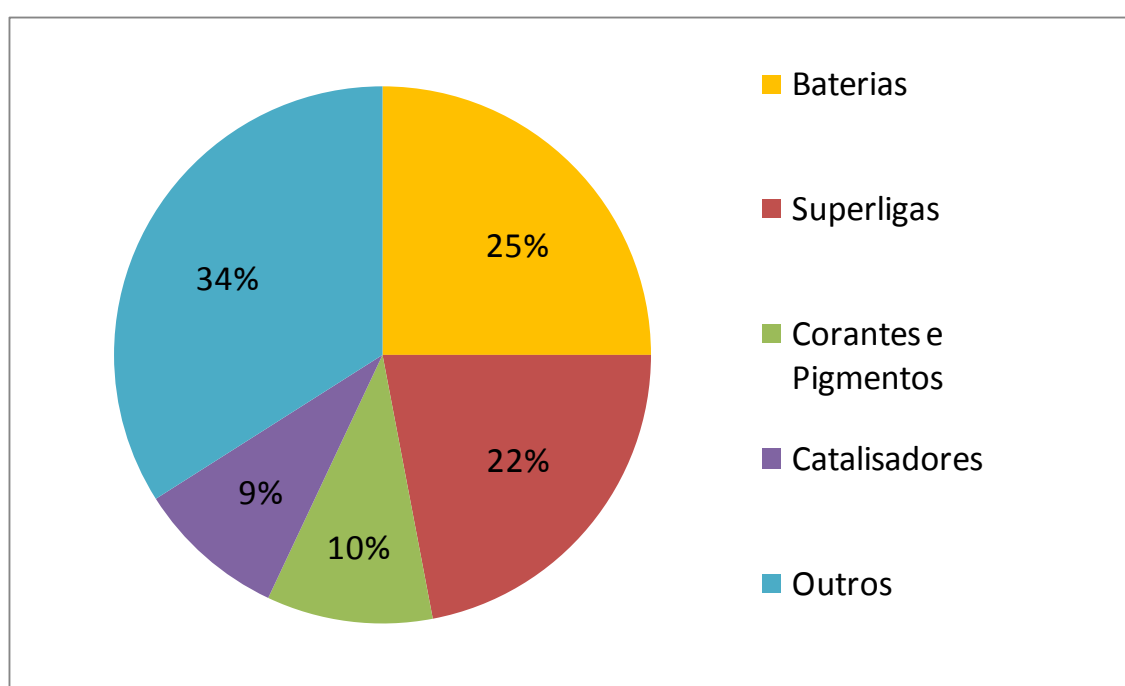


Figura 2. Principais aplicações do cobalto. Adaptada da LME [26].

Os resíduos das indústrias de ligas metálicas e das atividades de mineração, e a exposição ocupacional são as principais fontes de contaminação do homem e do ambiente. Do ponto de vista ocupacional, as principais vias de exposição são a respiratória e a dérmica. Os efeitos tóxicos observados nas exposições a elevados níveis de cobalto no ar, oriundos de diferentes compostos, são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma brônquica, pneumonia e fibrose [31].

1.3. Processos de obtenção de níquel e cobalto

Cobalto e níquel são metais estratégicos e estão entre os mais importantes metais não-ferrosos [2] devido à sua extensa aplicação nos setores industriais e comerciais, principalmente na produção de diversas ligas metálicas empregadas em diferentes produtos.

Um problema clássico da química é a separação de cobalto e níquel em virtude de suas características e propriedades semelhantes, sendo considerada difícil tal separação [21,32].

A obtenção de níquel e cobalto de resíduos metálicos e de minérios ocorre com o emprego do processo pirometalúrgico ou do processo hidrometalúrgico [6,33].

Parte da produção de níquel em escala mundial ainda é realizada pelo processo pirometalúrgico [31], apesar de ser um processo antigo, que consiste no uso de alta temperatura para a recuperação dos materiais de interesse. Este processo apresenta desvantagens como: alto consumo de energia, menor versatilidade em relação aos processos hidrometalúrgicos [34] e emissão de gases poluentes durante o processo que causa danos ao homem e ao meio ambiente [35].

Os processos hidrometalúrgicos aparecem como alternativa aos pirometalúrgicos e sua aplicação é relativamente recente se comparado aos processos pirometalúrgicos.

A hidrometalurgia envolve uma etapa inicial de lixiviação em meio ácido ou alcalino para dissolver a fração metálica, com o objetivo de colocar os metais de interesse em solução. Após a etapa de lixiviação, os principais métodos propostos para separação de metais são: precipitação química [36], eletrodeposição [37] e extração com solventes [5,38], ou pela combinação de tais técnicas.

Em síntese, os trabalhos relatados na literatura estudam diferentes condições de lixiviação e a seletividade de diversos extratantes na etapa da recuperação de metais nos

vários processos da metalurgia extrativa, bem como nos processos de reciclagem de resíduos, visando maior eficiência na separação dos metais.

Na etapa de lixiviação, alguns lixiviantes têm sido estudados como ácido sulfúrico [39], ácido nítrico [40], ácido clorídrico [4] e suas misturas [1,41], visando o aumento da sua eficiência e redução de custo.

Nos anos 70, Ritcey e colaboradores descreveram o primeiro processo industrial de remoção de Co(II) e Ni(II) de efluentes industriais, utilizando ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA ou P204 ou TOPS99) como agente extratante [42], cuja fórmula estrutural está representada na Figura 3. No entanto, tal processo apresenta algumas desvantagens, como seletividade de separação relativamente baixa e alta temperatura de funcionamento [43].

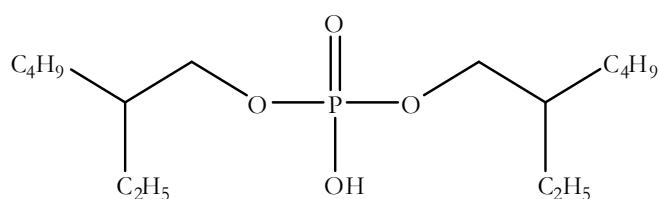


Figura 3. Fórmula estrutural do ácido bis(2-etilhexil) fosfórico.

Zhang et al. [4] desenvolveram um processo completamente hidrometalúrgico para a recuperação de metais valiosos, tais como cobalto, níquel e terras raras (TR) de baterias níquel-hidreto metálico(Ni-MH) exauridas. A etapa de lixiviação foi realizada com HCl. As condições otimizadas foram HCl com uma concentração de 3 mol L⁻¹, temperatura de 95 °C e o tempo de lixiviação de 3 h. O pH da solução foi aproximadamente 1,2. Os elementos terras raras foram facilmente recuperados a partir do lixiviado através da utilização de extração por solvente com uma solução 25 % (v/v) de D2EHPA em querosene. Uma mistura de óxido de terras raras com mais de 99 % de pureza foi obtido por precipitação seletiva com ácido oxálico e calcinação. O

rendimento total de terras raras se aproximou de 98 %. O cobalto e níquel foram separados por extração seletiva de cobalto com uma solução 25 % (v/v) de trioctilamina (TOA) em querosene, que possui a fórmula estrutural representada na Figura 4. Posteriormente, o Co e Ni foram recuperados, separadamente, como oxalatos pela adição de oxalato de amônio. A pureza dos produtos obtidos ao final do processo foi de 99,9 % para os dois metais. Cobalto e níquel foram recuperados com eficiência de aproximadamente 98 % e 96 %, respectivamente.

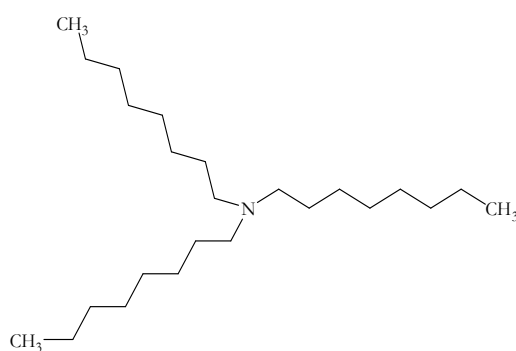


Figura 4. Fórmula estrutural da trioctilamina.

Um processo hidrometalúrgico foi desenvolvido por Li et al. [39] para a separação e recuperação de níquel, cobalto e terras raras (TR) de baterias Ni-MH. Os eletrodos positivo e negativo foram fundidos e lixiviados com uma solução de H_2SO_4 com concentração de 3 mol L^{-1} a 95°C . Nesta etapa, cerca de 94,8 % de terras raras foram separados dos outros metais, devido à baixa solubilidade do TRSO_4 a temperatura relativamente elevada. Posteriormente, ferro, zinco e manganês (juntamente com os restantes 5,2 % de terras raras) foram quase completamente separados de Ni e Co através de extração por solvente, com uma solução 20 % (v/v) de P204 em querosene. Cobalto foi facilmente separado do níquel através de extração por solventes, utilizando uma solução 20 % (v/v) de ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) em

querosene, que possui a fórmula estrutural representada na Figura 5. A eficiência global de recuperação de cobalto, níquel e terras raras foi superior a 98 %.

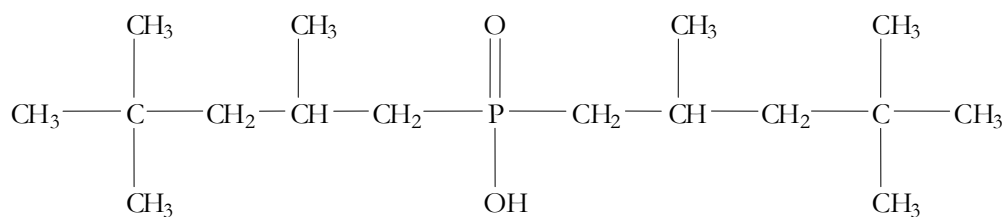


Figura 5. Fórmula estrutural do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico.

Nova extração por solvente para a recuperação de cádmio, cobalto e níquel a partir de soluções de sulfato foi proposta por Nogueira e Delmas [35]. A lixiviação das baterias recarregáveis de Ni-Cd foi realizada com ácido sulfúrico. O processo de recuperação consistiu na etapa de lixiviação seguida de duas etapas de extração por solvente orgânico, sendo todos os extratores diluídos em querosene. Primeiramente extraiu-se cádmio utilizando uma solução de D2EHPA com concentração de 1 mol L⁻¹ como extrator, e em seguida, uma solução de Cyanex 272 com concentração de 0,5 mol L⁻¹ foi utilizada para extrair o cobalto, separando-o de níquel. A eficiência de recuperação dos metais atingiu 99,7 % para cádmio e 99,5 % para cobalto.

Reddy et al. [44] estudaram uma rota hidrometalúrgica utilizando extração por solventes para separação e recuperação de cádmio, níquel e cobalto de baterias Ni-Cd. A lixiviação foi feita com HCl e a solução resultante foi submetidas à extração por solvente, sendo todos os extratantes diluídos em querosene. Uma mistura de óxido de trihexilfosfina, óxido de hexildiocetilfosfina, óxido de dihexiloctilfosfina e óxido de trioctilfosfina (Cyanex 923) foi utilizado como extratante na separação do cádmio (Figura 6). Posteriormente, cobalto foi retirado da solução com o emprego do extratante

Cyanex 272. Por fim, níquel foi extraído com a utilização de TOPS 99. A recuperação dos três metais atingiu uma eficiência superior a 99 %.

Extratante - mistura de quatro óxidos de trialquilfosfina:



onde R' = normal octil; R = normal hexil

Figura 6. Estrutura do Cyanex 923.

A separação e recuperação de cádmio(II), cobalto(II) e níquel(II) de baterias Ni-Cd, utilizando extração por solvente também foi estudada por Reddy et al. [45]. A lixiviação foi realizada com H₂SO₄. O ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (Cyanex 301) foi utilizado como extrator na separação de cádmio dos demais metais (Figura 7). A separação seletiva de cobalto foi atingida empregando-se o extrator Cyanex 272. A eficiência de recuperação obtida no processo foi superior a 99,9 %.

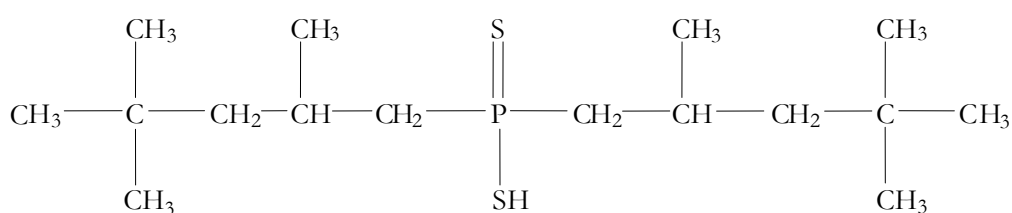


Figura 7. Fórmula estrutural do ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico.

Em seu trabalho de pesquisa, Zhang et al. [40] estabeleceram um processo hidrometalúrgico para a separação e recuperação de metais como níquel, cobalto e terras raras a partir de baterias Ni-MH. Os materiais do eletrodo foram dissolvidos com uma

solução de H_2SO_4 com concentração de 2 mol L^{-1} a 95°C , apresentando uma eficiência de lixiviação de 97 % de Ni, 100 % de Co e 96 % de TR. Os elementos terras raras foram recuperados a partir do licor de lixiviação com utilização de extração por solventes, pelo emprego de uma solução 25 % (v/v) de D2EHPA em querosene, seguido de precipitação com ácido oxálico e calcinação. Cobalto e níquel foram então separados com a utilização de uma solução 20 % (v/v) de Cyanex 272 em querosene e recuperados como oxalatos pela adição de ácido oxálico.

Nayl [2] investigou a extração e separação de Co(II) e Ni(II) de soluções ácidas de sulfato através da técnica de extração por solvente. O extratante utilizado foi o cloreto de metiltrioctil amônio (Figura 8), um sal de amônio quaternário, diluído em querosene (Aliquat 336, $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{NCl}$ ou $\text{R}_3\text{R}'\text{NCl}$). Co(II) foi preferencialmente extraído por diferentes formas de Aliquat 336 sobre Ni(II), empregando-se as mesmas condições de extração. Verificou-se que o maior fator de separação ($S_{\text{Co,Ni}}$), com valor de 606,7, foi obtido com a utilização de uma solução de $\text{R}_3\text{R}'\text{N-SCN}$ em querosene, com uma concentração de $0,36 \text{ mol L}^{-1}$.

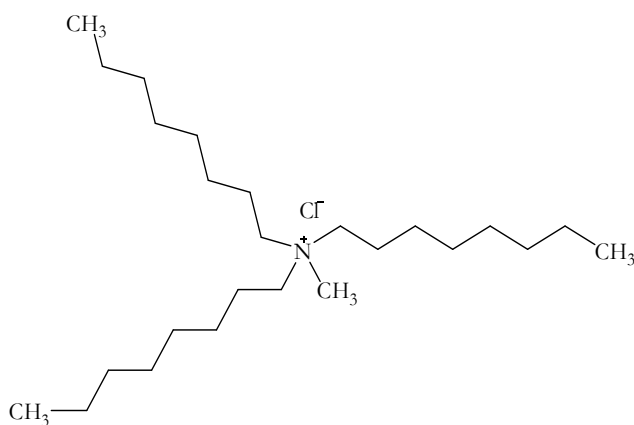


Figura 8. Fórmula estrutural do cloreto de metiltrioctil amônio.

Rodrigues e Mansur [46] avaliaram a separação dos elementos terras raras, cobalto e níquel a partir de resíduos da bateria de Ni-MH. A etapa de lixiviação foi feita

com ácido sulfúrico. Posteriormente, a solução de lixiviação foi tratada com NaOH e a mistura de elementos de terras raras foi separada por precipitação. Em seguida, foi realizada extração por solvente, onde o cádmio foi separado com o emprego de uma solução do extrator D2EHPA com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3,0 e o cobalto foi separado com a utilização de uma solução do extrator Cyanex 272 com concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,7. Os extratores foram diluídos em querosene.

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos pela extração por solventes, deve-se ressaltar que esse processo de extração líquido-líquido utiliza solventes orgânicos, reagentes bastante tóxicos, agressivos ao ambiente, prejudiciais ao homem [8] e relativamente caros, sendo importante o desenvolvimento de técnicas de extração mais limpas para substituí-la.

1.4. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)

Uma das técnicas eficiente e largamente aplicada à separação e/ou extração de íons metálicos de soluções aquosas é a extração líquido-líquido tradicional (ELT), denominada extração por solvente [7]. Isto se deve à sua grande versatilidade, pois permite que um grande número de diferentes solventes e agentes extratantes sejam utilizados, possibilitando a separação de uma extensa variedade de analitos [16,47-50]. Entretanto, a ELT apresenta desvantagens como o emprego de solventes orgânicos [8].

O sistema aquoso bifásico (SAB) vem ganhando destaque como uma alternativa promissora e segura para a extração estratégica de metais em substituição a tradicional extração líquido-líquido [51,52]. Estes sistemas são constituídos majoritariamente por água, sendo seus demais componentes (polímeros e eletrólitos) não tóxicos, de baixo

custo e, em alguns casos, biodegradáveis [53-61]. Trata-se, portanto de uma técnica que atende aos princípios da Química Verde devido à sua inocuidade [15].

Em certas misturas de duas soluções aquosas de polímeros hidrossolúveis quimicamente diferentes ou uma solução aquosa de polímero e uma de eletrólito resultará na formação espontânea de um sistema aquoso bifásico. A heterogeneidade do sistema só ocorre em condições termodinâmicas específicas como temperatura, pressão, concentração e estruturas dos componentes, sendo estas condições diferentes para cada SAB [62]. Essa mistura das soluções aquosas nas condições termodinâmicas necessárias formará um sistema heterogêneo com duas fases líquidas e imiscíveis, sendo a fase inferior enriquecida com sal (ou enriquecida com o segundo polímero) e a fase superior enriquecida com polímero [8]. Além disso, ambas as fases possuem grande quantidade de água, conforme apresentado pela Figura 9.

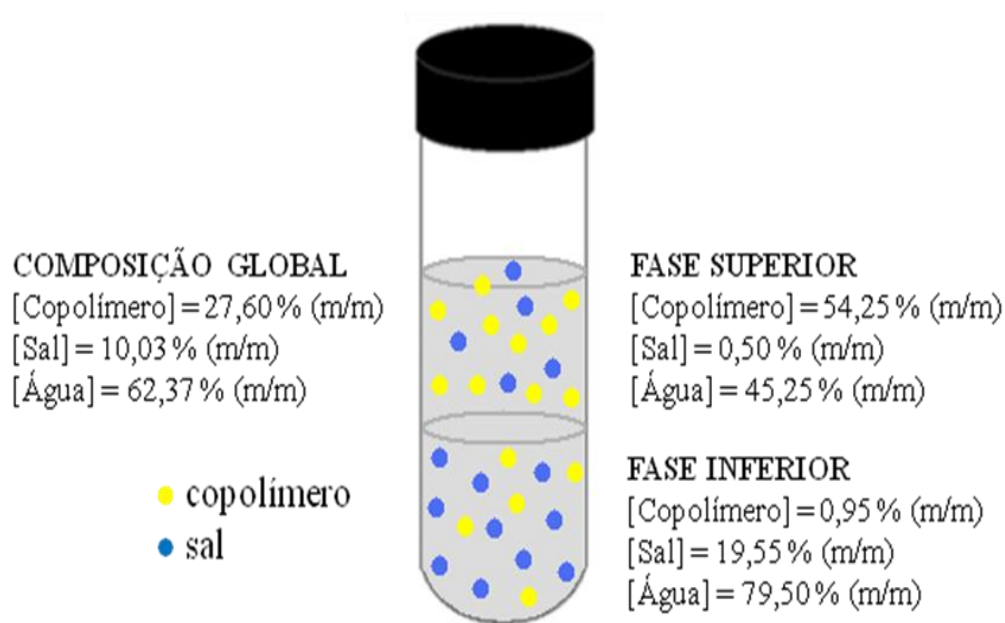


Figura 9. Composições químicas para um ponto de mistura do SAB formado por copolímero tribloco L35 + sulfato de lítio + água, a 25,0 °C

A construção de um SAB é baseada num diagrama de fases retangular, com a composição química das duas fases definida no equilíbrio termodinâmico, conforme mostrado na Figura 10. Essa figura representa um sistema constituído por um polímero e um sal inorgânico. Tais dados de equilíbrio líquido-líquido são de grande importância para os estudos de partição, pois, são utilizados como ferramenta para o desenvolvimento e otimização de processos de extração de diversos solutos como: biopartículas, fármacos e íons metálicos.

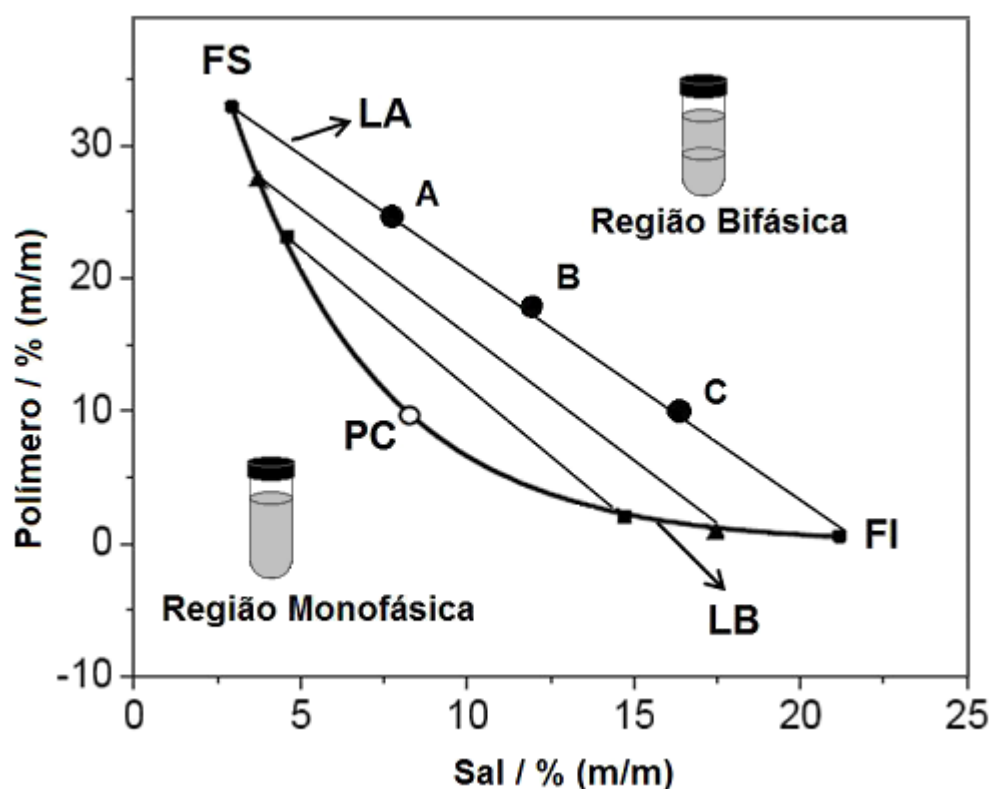


Figura 10. Representação gráfica de um diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB formado por polímero, sal inorgânico e água [63].

No diagrama, o eixo das ordenadas representa a concentração de polímero enquanto que o eixo das abscissas representa a concentração do sal. Estas concentrações geralmente são dadas em porcentagem mássica, % (m/m). A linha binodal (LB)

corresponde às composições mínimas de equilíbrio nas quais o sistema se apresenta com duas fases e sua posição no diagrama pode variar com a hidrofiliicidade/hidrofobicidade e a massa molar média do polímero, natureza química do sal, temperatura, pressão e pH do meio [53].

As linhas de amarração, LA, determinam a concentração das duas fases em equilíbrio termodinâmico. Ao longo de uma mesma LA, em qualquer ponto de composição global utilizado para o preparo de um SAB, todas as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase serão iguais, enquanto as propriedades termodinâmicas extensivas serão diferentes. Por exemplo, os pontos de composição global A, B e C terão uma mesma composição de fase superior, identificada pelo ponto FS, e uma mesma composição de fase inferior, dada por FI. Em compensação, os volumes das fases serão diferentes em cada um destes pontos [8]. Deste modo, à medida que se desloca em cima de uma linha de amarração, em direção a parte inferior do diagrama, por exemplo, obtêm-se composições globais que formarão SAB com maior volume de fase inferior (FI). Em contrapartida, quando se desloca em direção a parte superior do diagrama, ocorre o inverso, obtêm-se sistemas com maior volume de fase superior (FS).

O parâmetro termodinâmico comprimento da linha de amarração (CLA) é um número que expressa o quão diferentes são as propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases em equilíbrio. Este parâmetro é calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes em cada fase, conforme indicado na Equação 1:

$$CLA = \sqrt{(C_{pol}^{FS} - C_{pol}^{FI})^2 + (C_{sal}^{FS} - C_{sal}^{FI})^2} \quad (1)$$

Onde, C_{pol}^{FS} e C_{pol}^{FI} representam as concentrações de polímero, em % (m/m), presentes na FS e FI, enquanto C_{sal}^{FS} e C_{sal}^{FI} representam as concentrações do sal, em % (m/m), presentes na FS e FI, respectivamente [62]. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases, elevando, conseqüentemente, a eficiência na extração de um dado soluto.

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

1.5. A utilização de SAB na extração de íons metálicos

Os primeiros trabalhos sobre os sistemas aquosos bifásicos foram publicados a partir de 1896, por Beijerink [64,65]. Somente em 1984 foi iniciada por Zvarova [66] a primeira pesquisa envolvendo a aplicação dos SAB para extração de metais, ao estudar a extração de íons metálicos na presença de agentes extratores solúveis em água.

Relatos da literatura apontam que o comportamento de partição e/ou separação dos íons metálicos em SAB é dependente de inúmeras propriedades físico-químicas associadas ao sistema como: composição global do sistema, pH, CLA, temperatura, composição do eletrólito e concentração de extrator [67]. Sendo assim, a extração de íons metálicos pode ser otimizada manipulando-se propriedades associadas aos sistemas.

O uso de sistemas formados por misturas de poli(óxido de etileno) (PEO) e sal inorgânico predomina em número, em relação àqueles formados pela mistura de dois

polímeros, quando se trata do estudo de extração de íons metálicos. A influência da massa molar média numérica (M_n) da macromolécula sobre a partição de íons foi avaliada em poucos trabalhos, sendo que na maioria das pesquisas é utilizado o poli(óxido de etileno) de M_n igual a 2.000 g mol^{-1} [68]. O emprego de polímeros de raio hidrodinâmico pequeno visa à otimização de características do sistema, tais como a solubilidade do polímero, diminuição da viscosidade e tempo de separação das fases. Contudo, o uso de macromoléculas de massa molar maior possibilita a formação de SAB contendo menores quantidades de sal e polímero e, possivelmente, diferentes comportamentos de extração [69].

Os trabalhos desenvolvidos durante os anos mostram que nos SAB, em geral, a extração de íons metálicos é conduzida de três formas: (a) na presença de um extratante solúvel em água; (b) utilizando-se um complexante do metal ligado ao polímero; (c) na ausência de qualquer agente extratante [8].

O uso de complexantes solúveis em água, orgânicos ou inorgânicos, é a forma de extração mais empregada. Em geral, um aumento no coeficiente de partição dos íons metálicos para a fase rica em polímero é promovido pelo emprego desses extratantes. Esse efeito é decorrente de uma maior interação do complexo metálico formado com os componentes presentes na fase polimérica [69]. Portanto, para otimizar a extração e/ou separação entre um grupo de metais existentes em uma amostra é muito importante a escolha do tipo e concentração do extratante a ser utilizado. Além da afinidade pelo íon de interesse, a escolha do extratante também é feita de acordo com a hidrofobicidade do polímero [9].

O uso de agentes extratores orgânicos é predominante para extração dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e actínídeos, enquanto agentes extratores inorgânicos são empregados para transferência dos metais de transição. Os agentes extratores orgânicos solúveis em água são eficientes para extração e/ou separação de certos íons metálicos,

pois estes apresentam elevados coeficientes de partição para a fase rica em polímero além de elevada constante de estabilidade com íons metálicos. As moléculas desses complexantes possuem, geralmente, anéis aromáticos e grupos funcionais sulfônicos em sua estrutura [66,69,70].

Os extratores inorgânicos formam complexos aniônicos moderadamente estáveis com os metais de transição que, juntamente com um contra-íon (ex: cátion do eletrólito formador do SAB), promovem a extração quantitativa dos íons metálicos para a fase polimérica.

Buscando uma transferência eficiente de íons metálicos da fase salina para fase enriquecida em polímero, foram utilizados em trabalhos alguns complexantes inorgânicos. Em destaque, citam-se o tiocianato (SCN^-), fosfotungstato de potássio ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e haletos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-) [8]. Como exemplo, pode ser citado o estudo do comportamento de extração dos íons Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Li^+ em SAB formados por $\text{PEO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ na presença de iodeto e tiocianato realizado por Shibukawa et al. [7]. Outro exemplo é o trabalho feito por Rodrigues et al. [9] que investigaram o comportamento de extração dos íons metálicos Ni(II) , Fe(III) , Cd(II) , Co(II) , Zn(II) e Cu(II) em SAB formados por $\text{L35} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ na presença de iodeto e tiocianato. Os resultados satisfatórios obtidos nestes estudos indicam o grande potencial da aplicação de sistemas aquosos bifásicos à separação de íons metálicos em amostras reais para a reciclagem de níquel e cobalto, evitando maiores danos ao meio ambiente.

Portanto, o desenvolvimento de um método de extração atóxico, ambientalmente benéfico e de baixo custo torna-se um trabalho relevante. O sistema aquoso bifásico é uma técnica verde de extração líquido-líquido bastante promissora, pois além de extrair eficientemente o metal de interesse, ocorre em um meio constituído predominantemente

por água, com componentes não tóxicos, recicláveis, comercialmente acessíveis e de baixo custo.

2. Objetivos

Desenvolver uma metodologia de extração e separação dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) empregando SAB. Estudar o comportamento de extração dos íons Co(II), Fe(III) e Ni(II) utilizando diferentes sistemas aquosos bifásicos como: L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O, L35 + Li₂SO₄ + H₂O, PEO1500 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O e PEO1500 + Li₂SO₄ + H₂O, na presença de KSCN como agente extratante. Avaliar a influência de alguns parâmetros como: o polímero formador do SAB, o eletrólito formador do SAB, pH e a quantidade adicionada de extratante sobre a porcentagem de extração (% E) dos metais para a fase enriquecida em polímero.

Referências bibliográficas

- [1] LI, J. H.; LI, X. H.; HU, Q. Y.; WANG, Z. X.; ZHENG, J. C.; WU, L.; ZHANG, L. X. Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material. *Hydrometallurgy*, v. 99, 2009, p. 7-12.
- [2] NAYL, A. A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, 2010, p. 223-230.
- [3] BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries - The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources*, v. 193, 2009, p. 914-923.
- [4] ZHANG, P. W.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, v. 50, 1998, p. 61-75.
- [5] MANTUANO, D. P.; DORELLA, G.; ELIAS, R. C. A.; MANSUR, M. B. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, v. 159, 2006, p. 1510-1518.
- [6] GUO, X. Y.; LI, D.; PARK, K. H.; TIAN, Q. H.; WU, Z. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process. *Hydrometallurgy*, v. 99, 2009, p. 144-150.
- [7] SHIBUKAWA, M.; NAKAYAMA, N.; HAYASHI, T.; SHIBUYA, D.; ENDO, Y.; KAWAMURA, S. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol-sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions. *Analytica Chimica Acta*, v. 427, 2001, p. 293-300.

- [8] HESPANHOL DA SILVA, M. D.; MENDES DA SILVA, L. H.; PAGGIOLI, F. J.; REIS COIMBRA, J. S.; MINIM, L. A. Sistema aquoso bifásico: Uma alternativa eficiente para extração de íons. *Química. Nova*, v. 29, nº 6, 2006, p. 1332-1339.
- [9] RODRIGUES, G. D.; DA SILVA, M. D. H.; DA SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. D. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology*, v. 62, 2008, p. 687-693.
- [10] WILLAUER, H. D.; HUDDLESTON, J. G.; LI, M.; ROGERS, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems for the separation of lignins from cellulose in the paper pulping process. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, v. 743, 2000, p. 127-135.
- [11] GULYAEVA, N.; ZASLAVSKY, A.; LECHNER, P.; CHAIT, A.; ZASLAVSKY, B. Relative hydrophobicity of organic compounds measured by partitioning in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, v. 743, 2000, p. 187-194.
- [12] ZHANG, T. X.; LI, W. J.; ZHOU, W. J.; GAO, H. C.; WU, J. G.; XU, G. X.; CHEN, J.; LIU, H. Z.; CHEN, J. Y. Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems. *Hydrometallurgy*, v. 62, 2001, p. 41-46.
- [13] YOSHIKUNI, N.; BABA, T.; TSUNODA, N.; OGUMA, K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. *Talanta*, v. 66, 2005, p. 40-44.
- [14] LACERDA, V. G.; MAGESTE, A. B.; SANTOS, I. J. B.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. H. Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *Journal of Power Sources*, v. 193, 2009, p. 908-913.

- [15] RODRIGUES, G. D.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Química. Nova*, v. 33, nº 6, 2010, p. 1370-1378.
- [16] BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species. *Journal of Chromatography A*, v. 1196-1197, 2008, p. 117-124.
- [17] INSG - International Nickel Study Group. <http://www.isng.gov>, acessada em Abril de 2010.
- [18] ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos. <http://www.icz.org.br>, acessada em Abril de 2010.
- [19] DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Economia Mineral do Brasil 2009 - Níquel. <http://www.dnpm.gov.br>, acessada em Maio de 2010.
- [20] DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Balanço Mineral Brasileiro 2001 - Níquel. <http://www.dnpm.gov.br>, acessada em Junho de 2010.
- [21] KUMBASAR, R. A. Selective extraction of nickel from ammoniacal solutions containing nickel and cobalt by emulsion liquid membrane using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) as extractant. *Minerals Engineering*, v. 22, 2009, p. 530-536.
- [22] NÍQUEL - NOVOS PARÂMETROS DE DESENVOLVIMENTO. Maio de 2000. <http://www.bndes.gov.br>, acessada em Maio de 2010.
- [23] LEE, J. D. Química Inorgânica não tão Concisa. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1999, p. 406-413.

- [24] AGATZINI-LEONARDOU, S.; TSAKIRIDIS, P. E.; OUSTADAKIS, P.; KARIDAKIS, T.; KATSIAPI, A. Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferrous laterite ores. *Minerals Engineering*, v. 22, 2009, p. 1181-1192.
- [25] DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral 2008 - Níquel. <http://www.dnpm.gov.br>, acessada em Junho de 2010.
- [26] LME - LONDON METAL EXCHANGE. <http://www.lme.com>, acessada em Maio de 2010.
- [27] MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M. Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering*, v. 15, 2002, p. 593-605.
- [28] GEORGIOU, D.; PAPANGELAKIS, V. G. Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite. *Hydrometallurgy*, v. 100, 2009, p. 35-40.
- [29] NOVELLI, E. L. B.; HERNANDES, R. T.; NOVELLI, J. L. V. B.; BARBOSA, L. L. Differential/combined effect of water contamination with cadmium and nickel on tissues of rats. *Environmental Pollution*, v. 103, 1998, p. 295-300.
- [30] SHEN, Y. F.; XUE, W. Y.; LI, W.; TANG, Y. L. Selective recovery of nickel and cobalt from cobalt-enriched Ni-Cu matte by two-stage counter-current leaching. *Separation and Purification Technology*, v. 60, 2008, p. 113-119.
- [31] ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 39, 2003, p. 129-139.
- [32] KUMBASAR, R. A. Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant. *Separation and Purification Technology*, v. 64, 2009, p. 273-279.

- [33] BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, v. 124, 2003, p. 586-592.
- [34] SAYILGAN, E.; KUKRER, T.; CIVELEKOGLU, G.; FERELLA, F.; AKCIL, A.; VEGLIO, F.; KITIS, M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy*, v. 97, 2009, p. 158-166.
- [35] NOGUEIRA, C. A.; DELMAS, F. New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v. 52, 1999, p. 267-287.
- [36] PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D.; MONTEREALI, M. R. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, v. 66, 2002, p. 135-139.
- [37] FERREIRA, D. A.; PRADOS, L. M. Z.; MAJUSTE, D.; MANSUR, M. B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 187, 2009, p. 238-246.
- [38] REDDY, B. R.; PRIYA, D. N. Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272. *Journal of Power Sources*, v. 161, 2006, p. 1428-1434.
- [39] LI, L. Y.; XU, S. M.; JU, Z. J.; WU, F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy*, v. 100, 2009, p. 41-46.
- [40] ZHANG, P. W.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K. Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. *Journal Power Sources*, v. 77, 1999, p. 116-122.

- [41] XIE, Y. T.; XU, Y. B.; YAN, L.; YANG, R. D. Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni-Cu sulfide tailings. *Hydrometallurgy*, v. 80, 2005, p. 54-58.
- [42] RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W.; LUCAS, B. H. Development of solvent extraction process for the separation of cobalt from nickel. *CIM Bull*, v. 68, 1975, p. 111-123.
- [43] KUMBASAR, R. A. Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier. *Separation and Purification Technology*, v. 68, 2009, p. 208-215.
- [44] REDDY, B. R.; PRIYA, D. N.; RAO, S. V.; RADHIKA, P. Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants. *Hydrometallurgy*, v. 77, 2005, p. 253-261.
- [45] REDDY, B. R.; PRIYA, D. N.; PARK, K. H. Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants. *Separation and Purification Technology*, v. 50, 2006, p. 161-166.
- [46] RODRIGUES, L. E. O. C.; MANSUR, M. B. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *Journal of Power Sources*, v. 195, 2010, p. 3735-3741.
- [47] PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K. E.; HALVORSEN, T. G. Liquid-liquid extraction procedures for sample enrichment in capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, v. 902, 2000, p. 91-95.
- [48] TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI, S. L. Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301. *Hydrometallurgy*, v. 72, 2004, p. 269-278.

- [49] PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, 2009, p. 259-265.
- [50] MANSUR, M. B.; FERREIRA ROCHA, S. D.; MAGALHÃES, F. S.; DOS SANTOS BENEDETTO, J. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, 2008, p. 669-678.
- [51] ROGERS, R. D.; BOND, A. H.; BAUER, C. B.; ZHANG, J. H.; GRIFFIN, S. T. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, v. 680, 1996, p. 221-229.
- [52] CHEN, J.; SPEAR, S. K.; HUDDLESTON, J. G.; ROGERS, R. D. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chemistry*, v. 7, 2005, p. 64-82.
- [53] DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. H.; MESQUITA, A. F.; DO NASCIMENTO, K. S.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer plus salt plus water two-phase systems at different temperatures and pH. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, 2005, p. 1457-1461.
- [54] RODRIGUES, G. D.; DE LEMOS, L. R.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. H.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two phase system. *Talanta*, v. 80, 2010, p.1139-1144.
- [55] DE LEMOS, L. R.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. H.; AMIM, J.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Application of a macromolecular micellar system formed by the P123 triblock copolymer for determination of copper concentrations. *Central European Journal of Chemistry*, v. 8, 2010, p. 258-263.

- [56] RODRIGUES, G. D.; TEIXEIRA, L. D.; FERREIRA, G. M. D.; DA SILVA, M. D. H.; DA SILVA, L. H. M.; DE CARVALHO, R. M. M. Phase diagrams of aqueous two-phase systems with organic salts and F68 triblock copolymer at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, 2010, p. 1158-1165.
- [57] DA SILVA, L. H.; DA SILVA, M. D. H.; DE SOUSA, R. D. S.; MARTINS, J. P.; RODRIGUES, G. D.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Surface excess enthalpy of PEO + salt + water and L35 + salt + water aqueous two-phase systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, 2009, p. 531-535.
- [58] MARTINS, J. P.; MAGESTE, A. B.; DA SILVA, M. D. H., DA SILVA, L. H. M.; PATRICIO, P. D.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, 2009, p. 2891-2894.
- [59] MAGESTE, A. B.; DE LEMOS, L. R.; FERREIRA, G. M. D.; DA SILVA, M. D. H.; DA SILVA, L. H. M.; BONOMO, R. C. F.; MINIM, L. A. Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, 2009, p. 7623-7629.
- [60] DE LEMOS, L. R.; SANTOS, I. J. B.; RODRIGUES, G. D.; FERREIRA, G. M. D.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. H.; DE CARVALHO, R. M. M. Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by L35 and salts at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, 2010, p. 1193-1199.
- [61] MARTINS, J. P.; CARVALHO, C. D.; DA SILVA, L. H. M.; Coimbra, J. S. D.; DA SILVA, M. D. H.; RODRIGUES, G. D.; MINIM, L. A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, 2008, p. 238-241.

- [62] MENDES DA SILVA, L. H.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova*, v. 29, n° 6, 2006, p. 1345-1351.
- [63] DO NASCIMENTO, K. S. Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos formados por copolímeros triblocos e sais de fosfato. 2003, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa.
- [64] BEIJERINCK, M. W. Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen stärke. *Zbl. Bakt. Parasitenk. II Natur.*, v. 627, 1896, p. 697-699.
- [65] BEIJERINCK, M. W. Ueber Emulsionsbildung bei der Vermischung wässriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide. *Colloid and Polymer Science*, v. 7, 1910, p. 16-20.
- [66] ZVAROVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; VOROBEOVA, G. A.; SPIVAKOV, B. Y.; ZOLOTOV, Y. A. Liquid-liquid-extraction in the absence of usual organic-solvents - application of 2-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochimica Acta*, v. 3, 1984, p. 449-458.
- [67] MOTEIRO FILHO, E. S. Equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos poliméricos. 2001, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa.
- [68] ROGERS; R. D.; BOND; A. H.; BAUER, C. B. Metal-ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems. *Separation Science and Technology*, v. 28, 1993, p. 1091-1126.
- [69] PAGGIOLI, F. J. Extração de metais utilizando o sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e Na₂SO₄ na presença de diferentes extratantes. 2005, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa.

- [70] HUDDLESTON, J. G.; WILLAUER, H. D.; BOAZ, K. R.; ROGERS, R. D.
Separation and recovery of food coloring dyes using aqueous biphasic extraction
chromatographic resins. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and
Applications*, v. 711, 1998, p. 237-244.

Capítulo 2

Extração de cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) na presença de KSCN utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por poli(óxido de etileno) ou copolímero tribloco L35 e sais de sulfato

Resumo

Neste trabalho foi investigado, separadamente, o comportamento de extração dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) em função da quantidade de extratante (tiocianato de potássio) adicionada, utilizando sistemas aquosos bifásicos (SAB). Os sistemas foram formados pelo copolímero tribloco L35 ou pelo poli(óxido de etileno) de massa molar média igual a 1500 g mol^{-1} e pelo eletrólito sulfato de amônio ou sulfato de lítio. A extração destes metais da fase enriquecida em sal para a fase rica em macromoléculas é influenciada pelos seguintes parâmetros: quantidade do extratante adicionada, pH, eletrólito e polímero formadores do SAB. Extrações máximas de Co(II) ($99,8 \pm 0,2$) %, Fe(III) ($12,7 \pm 1,9$) % e Ni(II) ($3,17 \pm 0,22$) % foram obtidas quando o SAB utilizado foi PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O com adição de 1,4 mmol de KSCN em pH 4,0, resultando em um fator de separação $S_{\text{Co,Fe}}$ igual a $(3,44 \pm 0,73) 10^3$ e de $S_{\text{Co,Ni}}$ igual a $(1,53 \pm 0,15) 10^4$. Utilizando o mesmo SAB, porém em pH 2,0 foram obtidos máximos de extração de Fe ($99,5 \pm 0,8$) % e de Ni de ($4,34 \pm 0,18$) % produzindo um fator de separação $S_{\text{Fe,Co}}$ igual a $(4,38 \pm 0,26) 10^3$. O método proposto mostrou ser eficiente para extrair os metais Co(II) e Fe(III), e apresentou grande viabilidade de separação seletiva dos íons Co(II) e Fe(III) em relação à Ni(II) e também de separação seletiva dos íons Co(II) em relação à Fe(III).

Palavras-chave: sistema aquoso bifásico; extração líquido-líquido; cobalto; ferro; níquel

Abstract

In this study we investigated separately the extraction behavior of metal ions Co(II), Fe(III) and Ni(II) according to the amount of extractant (potassium thiocyanate) added, using aqueous two-phase systems (ATPS). The systems were formed by the L35 triblock copolymer or poly(ethylene oxide) of average molar mass equal to 1500 g mol^{-1} and the electrolyte ammonium sulfate or lithium sulfate. The extraction of these metals from the salt enriched phase to the phase rich in macromolecules is influenced by the following parameters: amount of extractant added, pH, polymer and electrolyte formers of ATPS. Maximum extractions of Co(II) (99.8 ± 0.2 %), Fe(III) (12.7 ± 1.9 %) and Ni(II) (3.17 ± 0.22 %) were obtained when the ATPS used was PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O with added 1.4 mmol of KSCN at pH 4.0, resulting in a separation factor $S_{\text{Co,Fe}}$ equal to $(3.44 \pm 0.73) 10^3$ and $S_{\text{Co,Ni}}$ equal to $(1.53 \pm 0.15) 10^4$. Using the same ATPS, but at pH 2.0, were obtained maximum extraction of Fe (99.5 ± 0.8 %) and Ni (4.34 ± 0.18 %), yielding a separation factor $S_{\text{Fe,Co}}$ equal to $(4.38 \pm 0.26) 10^3$. The proposed method is efficient to extract the metals Co(II) and Fe(III), and showed the feasibility of selective separation of Co(II) and Fe(III) relative to Ni(II) and also selectively in separation of Co(II) from Fe(III).

Keywords: aqueous two-phase system; liquid-liquid extraction; cobalt; iron; nickel

1. Introdução

Níquel e cobalto são metais de grande importância, pois são extensivamente empregados nos setores industriais e comerciais [1]. São utilizados na fabricação de diversos produtos como: superligas, catalisadores, ligas metálicas com alta resistência à corrosão; ligas especiais Alnico para a produção industrial de ímãs artificiais [2]; eletrodos de baterias recarregáveis utilizadas, em grande parte, em eletro-eletrônicos como celulares e computadores portáteis [2-4].

A demanda mundial por equipamentos eletro-eletrônicos vem crescendo drasticamente devido à importância da tecnologia da informação. Conseqüentemente, há um acentuado aumento na produção de baterias recarregáveis [5,6]. Os componentes destas baterias, quando descartados, contribuem para a poluição ambiental [5].

Portanto, a reciclagem do conteúdo metálico destes materiais deve ser estudada para evitar o descarte de toneladas de resíduos perigosos no meio ambiente [7,8]. Com isso, processos eficientes de reciclagem devem ser desenvolvidos para trazer ganhos ambientais, ou seja, evitar a deposição de resíduos e diminuir a degradação das fontes não renováveis, melhorando a utilização destes recursos [1,9]; além de benefícios econômicos devido ao valor agregado destes metais [10,11].

A recuperação de níquel e cobalto destes resíduos eletrônicos e das fontes naturais ocorre geralmente através da aplicação de dois processos, pirometalúrgico ou hidrometalúrgico [12,13]. No entanto, a rota pirometalúrgica necessita de alto consumo de energia e durante o processo há emissão de gases poluentes que causam danos ao homem e ao meio ambiente [2,8,14].

O processo hidrometalúrgico consiste basicamente na dissolução dos metais de interesse através de lixiviação alcalina ou ácida, com a finalidade de colocar estes metais em solução. Após a etapa de lixiviação, os principais métodos propostos para

separação de metais são: precipitação química, extração com solventes e eletrodeposição [15,16].

Um sério problema enfrentado na separação de níquel e cobalto em solução aquosa é devido as suas características e propriedades semelhantes [4,17,18]. Contudo, as técnicas hidrometalúrgicas têm sido destaque na literatura para a recuperação de metais de alta pureza a partir das fontes primárias bem como de resíduos complexos, por ser considerada uma técnica seletiva e eficiente [8,19] e por apresentar vantagens como: menor custo energético, possibilidade de recuperação de reagentes e menor poluição atmosférica [8,10].

A técnica de separação mais eficiente e amplamente aplicada na obtenção destes íons metálicos de soluções aquosas é a extração por solventes [14,20-22]. Todavia, tal técnica utiliza solventes orgânicos que são, em sua maioria, tóxicos e/ou inflamáveis [23].

Nos últimos anos, tecnologias alternativas para a separação bem como para a recuperação de metais vem sendo investigadas. Nesta perspectiva, os sistemas aquosos bifásicos (SAB) surgem como uma técnica ambientalmente segura para a obtenção e/ou recuperação de metais [24-26]. Trata-se de uma tecnologia de extração líquido-líquido que não faz uso de solventes orgânicos e o componente majoritário nas duas fases é a água [23,27].

Os SAB são formados espontaneamente através da mistura de soluções aquosas de dois polímeros hidrofílicos quimicamente diferentes ou pela combinação de soluções aquosas de polímero e de eletrólito em determinadas condições termodinâmicas, promovendo a formação de duas fases imiscíveis em equilíbrio. Geralmente, esta separação de fases resulta numa fase rica em polímero enquanto a outra fase encontra-se enriquecida em eletrólito ou em outro polímero [28-36].

Esta técnica é bastante promissora, pois além de extrair eficientemente o metal de interesse, ocorre em um meio constituído predominantemente por água, com componentes não tóxicos, recicláveis, comercialmente acessíveis e de baixo custo [24,34,37].

Neste trabalho foi estudado o comportamento de extração dos íons cobalto(II), ferro(III) e níquel(II) nos sistemas aquosos bifásicos: L35 + Li_2SO_4 + H_2O , L35 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O , PEO1500 + Li_2SO_4 + H_2O e PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O , na presença de KSCN como agente extratante. A influência de alguns parâmetros sobre a porcentagem de extração (% E) dos íons metálicos foi analisada, como: o polímero formador do SAB, o eletrólito formador do SAB, pH e a quantidade adicionada de extratante.

2. Parte experimental

2.1. Equipamentos

Um peagâmetro (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, pH 330i/SET) foi empregado para medir os valores de pH das soluções. Os SAB foram preparados por pesagem de quantidades adequadas de FS e FI utilizando uma balança analítica (Shimadzu, AY 220) com uma incerteza de $\pm 0,0001$ g. Também foram utilizados uma centrífuga (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 11R) e um banho termostatizado (Microquímica Equipamentos Ltda., MQBTC 99-20) no preparo dos SAB. As concentrações de cobalto, ferro e níquel das soluções padrão e da FS foram determinadas com a utilização de um espectrômetro de absorção atômica (EAA) com chama (VARIAN, AA-240). Um queimador ar-acetileno, comprimentos de onda (nm) de 240,7, 248,3 e 232,0 e corrente da lâmpada (mA) de 7, 5, 4 foram empregados para determinar Co, Fe e Ni, respectivamente. A largura da fenda foi de 0,2 nm.

2.2 Materiais e reagentes

Todos os reagentes foram de grau analítico e utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

Para a preparação dos SAB foram utilizados o copolímero tribloco (EO)₁₁(PO)₁₆(EO)₁₁ com massa molar média igual a 1900 g mol⁻¹ (denominado L35) e o polímero poli(óxido de etileno) com massa molar média igual a 1500 g mol⁻¹ (denominado PEO1500) ambos fabricados pela ALDRICH (Milwaukee, WI, EUA).

Os reagentes (NH₄)₂SO₄, Li₂SO₄.H₂O, H₂SO₄, KSCN, FeCl₃.6H₂O, CoCl₂.6H₂O e Ni(CH₃COO)₂.4H₂O foram obtidos pela VETEC (Rio de Janeiro, Brasil).

Água deionizada (Milli-Q, Millipore) foi utilizada no preparo de todas as soluções empregadas nestes experimentos.

Os estudos de extração foram realizados em quatro diferentes sistemas aquosos bifásicos, sendo: L35 + Li₂SO₄ + H₂O, L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O, PEO1500 + Li₂SO₄ + H₂O e PEO1500 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O. Os SAB foram preparados pela mistura de soluções estoque de copolímero ou polímero e soluções estoque de sal, utilizando como solvente uma solução de ácido sulfúrico em pH variados de 1,0; 1,5, 2,0 e 4,0.

As soluções de metal, com concentração de 0,500 mmol kg⁻¹, foram preparadas utilizando como solvente a solução salina. As soluções de extrator KSCN foram preparadas, com concentrações variadas, utilizando como solvente a solução polimérica.

2.3. Composição do sistema aquoso bifásico

Os sistemas aquosos bifásicos foram preparados nas respectivas concentrações desejadas para cada tipo de SAB (Tabelas 1 e 2). Os SAB foram formados pela mistura de 2,0 g de solução de copolímero ou polímero, contendo diferentes quantidades de extrator KSCN e 2,0 g de solução de eletrólito contendo o íon metálico. As amostras referentes a cada quantidade de extrator adicionada foram preparadas em triplicatas.

Tabela 1. Concentrações de polímero e sal na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global dos SAB estudados a 25,0 °C, para o comprimento de linha de amarração (CLA) investigado.

SAB	Composição / % (m/m)					
	Global		FS		FI	
	sal	polímero	sal	polímero	sal	polímero
L35 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	10,66	29,92	1,21	57,16	20,11	2,68
L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	10,03	27,60	0,50	54,25	19,55	0,95
PEO + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	17,11	30,44	1,76	56,04	32,45	4,84
PEO + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	12,14	29,43	2,15	53,26	22,12	5,60

Tabela 2. Concentração de polímero e sal nas soluções-estoque utilizadas para preparar os SAB.

SAB	CLA /	Concentração /		Referência
	% (m/m)	% (m/m)		
		Polímero	Eletrólito	
L35 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	57,67	59,84	21,32	[35]
L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	56,60	55,20	20,05	[38]
PEO + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	59,69	60,88	34,21	[39]
PEO + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	51,67	58,86	24,27	[40]

2.4. Extração líquido-líquido

Após a mistura de massas definidas das soluções poliméricas e soluções salinas, os SAB foram agitados manualmente por aproximadamente 5 minutos, posteriormente centrifugados a $87.582,48 \text{ g s}^{-1}$ durante 5 minutos, para promover a separação das fases e levados ao banho termostatizado a $25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 min, para garantir que o equilíbrio térmico fosse atingido. Alíquota da fase superior de cada amostra foi recolhida e diluída, em seguida as concentrações dos íons metálicos das soluções formadoras dos SAB foram determinadas utilizando um EAA com chama. A % E dos íons metálicos foi calculada através da Eq. (1).

$$\%E = \frac{n_M^{FS}}{n_M^T} \times 100 \quad (1)$$

Onde n_M^{FS} é o número de mol de íon metálico na fase superior e n_M^T é o número total de mol de íon metálico no sistema.

2.5. Efeito da quantidade de extratante adicionada

A % E de Co(II), Fe(III) e Ni(II) foi investigada com a adição de diferentes quantidades de extratante KSCN à FS do sistema. Os SAB foram formados pela mistura de 2,0 g de solução salina contendo $0,500 \text{ mmol kg}^{-1}$ do íon metálico, e 2,0 g de solução polimérica contendo o extratante KSCN, cujas quantidades adicionadas variaram de 0 a 1,4 mmol, com intervalos de 0,2 mmol.

2.6. Influência do pH

Avaliou-se a influência do pH da água utilizada para preparar as soluções de polímero e soluções de sal sobre a % E dos íons Co(II), Fe(III) e Ni(II). O pH inicial da água deionizada era igual a 5,30. O pH foi ajustado pela adição de solução de H₂SO₄. Em seguida, as soluções poliméricas e soluções salinas foram preparadas nas devidas concentrações, utilizando como solvente as soluções com pH 1,0; 1,5; 2,0 ou 4,0.

2.7. Influência do eletrólito formador do SAB

A influência do sal formador do SAB sobre a % E dos íons Co(II), Fe(III) e Ni(II) foi investigada. Os sais estudados foram (NH₄)₂SO₄ e Li₂SO₄, sendo o copolímero L35 ou o polímero PEO1500 constituinte do sistema aquoso bifásico.

2.8. Influência da hidrofobicidade das fases do SAB

A influência do polímero formador do SAB sobre a % E dos íons Co(II), Fe(III) e Ni(II) foi investigada. O polímero PEO1500 e o copolímero tribloco L35 foram avaliados, sendo o sal constituinte do sistema aquoso bifásico o (NH₄)₂SO₄ ou Li₂SO₄.

3. Resultados e discussões

3.1. Comportamento de extração

Uma alternativa promissora para a extração e purificação de íons metálicos tem sido os SAB, que vem sendo extensivamente estudados, principalmente aqueles sistemas bifásicos do tipo PEO/eletrólito que se mostram eficientes na transferência preferencial de alguns íons [25]. Em virtude destes resultados satisfatórios, o presente trabalho investigou o comportamento de extração dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II), utilizando o extrator KSCN, empregando diferentes sistemas aquosos bifásicos.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido dos SAB L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O [35], L35 + Li₂SO₄ + H₂O [38], PEO1500 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O [39] e PEO1500 + Li₂SO₄ + H₂O [40] usados neste trabalho, foram obtidos da literatura. Foram utilizados os maiores comprimentos das linhas de amarração (CLA) dos referidos SAB por produzirem fases com propriedades termodinâmicas intensivas bastante distintas, fazendo com que a eficiência de extração fosse maior [28].

A Fig. 1 apresenta a % E dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) adicionados ao sistema L35 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O em pH 1,0 em função da quantidade de agente extratante KSCN adicionada à fase superior do SAB. Os resultados indicam que em baixas quantidades de KSCN adicionadas ($\leq 0,2$ mmol) os íons metálicos estudados não foram extraídos da fase inferior para a fase superior. Apenas quando a quantidade de KSCN adicionada foi igual a 0,4 mmol é que se iniciou uma extração de Co(II) e Fe(III), de aproximadamente 68,0 % e 39,0 %, respectivamente, e uma extração insignificante de Ni(II). A partir de 0,4 mmol, uma pequena variação na quantidade de KSCN adicionada aumenta abruptamente a % E dos íons Co(II) e Fe (III), alcançando o valor máximo em 1,0 mmol de KSCN para o Fe(III) e em 1,4 mmol de KSCN para o Co(II) e Ni(II). Os íons Co(II) foram extraídos no máximo de $(99,7 \pm 0.4)$ %, já os íons

Fe(III) foram extraídos no máximo de $(84,4 \pm 0,3) \%$ enquanto os íons Ni(II) foram extraídos no máximo de $(15,3 \pm 0,3) \%$.

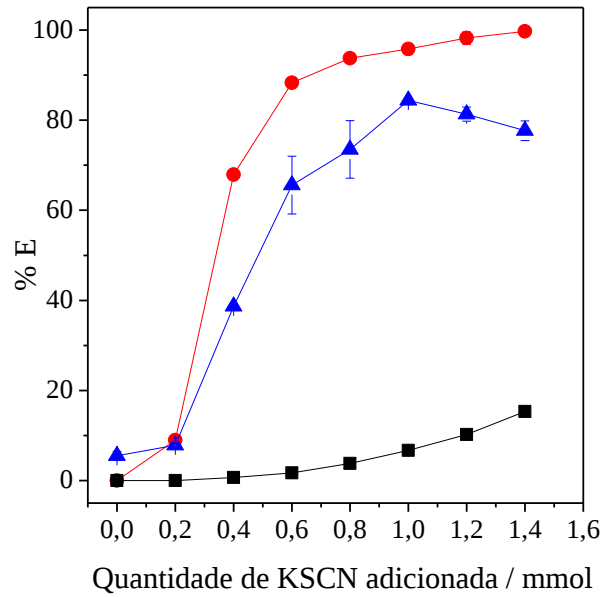
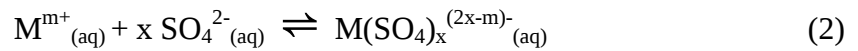


Fig. 1. Efeito da quantidade de extratante KSCN adicionada à FS do SAB sobre a % E de Co(II), Fe(III) e Ni(II) utilizando o sistema L35 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O em pH 1,0.

(●) Cobalto; (▲) Ferro; (■) Níquel; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na ausência do extrator (SCN^-), todos os íons metálicos foram concentrados na fase rica em sal. Este comportamento se deve às interações específicas dos cátions metálicos com os ânions sulfato promovendo a formação de um complexo (Eq. (2) e Eq. (3)).

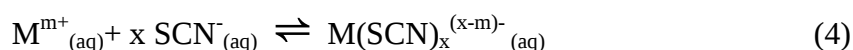


$$K_{\text{M}(\text{SO}_4)_x^{(2x-m)-}}^\theta = \frac{\gamma_{\text{M}(\text{SO}_4)_x^{(2x-m)-}} \cdot [\text{M}(\text{SO}_4)_x^{(2x-m)-}]}{\gamma_{\text{M}^{m+}} \cdot [\text{M}^{m+}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^x} \quad (3)$$

Onde $K_{\text{M}(\text{SO}_4)_x^{(2x-m)-}}^\theta$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-sulfato, γ_X é o coeficiente de atividade da espécie iônica X e $[\text{X}]$ é a

concentração da espécie iônica X ($X = M^{m+}$ ou SO_4^{2-} ou $M(SO_4)_x^{(2x-m)-}$). Esta constante define a relação entre a concentração do íon complexo metálico e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres em solução. Assim, a constante de estabilidade é dependente da estrutura eletrônica do íon metálico central. Os complexos metal-sulfato formam-se, preferencialmente, na seguinte ordem Fe ($\log K_1 = 4,04$; $\log K_2 = 1,34$) [41] > Co ($\log K = 2,5$) > Ni ($\log K = 2,4$) [42]. Conseqüentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade termodinâmica do complexo metálico formado. A eficiência de extração do metal será inversamente proporcional à constante de formação do complexo quando considerado apenas a interação metal-sulfato.

O incremento da quantidade de tiocianato de potássio adicionada modifica o comportamento de extração dos íons metálicos, favorecendo a extração dos íons Co(II) e Fe(III) enquanto a extração dos íons Ni(II) é pouco afetada por este parâmetro. O aumento da extração ocorreu com o aumento gradativo de KSCN adicionado ao sistema, atingindo elevados valores de extração para o Fe(III) e para o Co(II), quando utilizado uma proporção $[SCN^-] / [M^{m+}]$ igual a 1000 e 1400, respectivamente. Este aumento na % E dos metais foi devido à formação de novos complexos aniônicos entre o íon metálico e o íon tiocianato, e à posterior transferência preferencial destes complexos da fase enriquecida em eletrólito para a fase concentrada em L35. O processo de formação do novo complexo e a constante de estabilidade são representados pelas Eq. (4) e Eq. (5), respectivamente:



$$K^\theta_{M(SCN)_x^{(x-m)-}} = \frac{\gamma_{M(SCN)_x^{(x-m)-}} \cdot [M(SCN)_x^{(x-m)-}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{SCN^-} \cdot [SCN^-]^x} \quad (5)$$

Onde $K_{M(SCN)_x^{(x-m)-}}^\theta$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-tiocianato, γ_X é o coeficiente de atividade da espécie iônica X e [X] é a concentração da espécie iônica X ($X = M^{m+}$ ou SCN^- ou $M(SCN)_x^{(x-m)-}$).

A extração de um complexo metálico para a fase superior é governada por dois principais fatores: a competição entre os complexantes aniônicos (SCN^- versus SO_4^{2-}) pelo metal e a interação do complexo formado com a macromolécula presente na fase superior.

A constante de estabilidade do complexo de Fe-sulfato ($\log K_1 = 4,04$, $\log K_2 = 1,34$) [41] é maior que a constante de estabilidade do complexo Fe-tiocianato ($\log K_1 = 1,96$; $\log K_2 = 2,02$; $\log K_3 = -0,41$; $\log K_4 = -0,14$; $\log K_5 = -1,57$; $\log K_6 = -1,51$) [43], o que não acarretaria na extração de Fe(III) para a fase superior. No entanto, após a formação do complexo $M(SCN)_x^{(x-m)-}$, estas espécies são espontaneamente transferidas para a fase superior devido à interação entre o polímero e o ânion. Esta concentração do ânion $M(SCN)_x^{(x-m)-}$ na fase superior diminui a concentração do mesmo na fase inferior, deslocando o equilíbrio na Eq. (4) para a formação do complexo metal- SCN^- . A interação EO- $M(SCN)_x^{(x-m)-}$ é dependente da natureza do átomo central. Da Silva e colaboradores [44] demonstraram que a partição do ânion $[M(CN)_5NO]^{x-}$ é fortemente influenciado pelo átomo central. A baixa % E para os íons Ni(II) no sistema empregado pode ser atribuída à formação de complexos, como o $[Ni(SCN)_4]^{2-}$, que interagem fracamente com os segmentos do polímero [27].

Um ponto importante a se destacar é que Fe(III) e/ou Co(II) podem ser separados e pré-concentrados quando na presença de Ni(II), se a razão $[SCN^-] / [M^{n+}] \geq 600$.

Os resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes aos resultados de Shibukawa et al. [25] relatados na literatura, confirmando assim a eficiência do SAB na extração preferencial de alguns íons metálicos [27].

Shibukawa e colaboradores [25] trabalharam com SAB formados por PEO e Na_2SO_4 e investigaram o comportamento da extração de íons metálicos na presença dos agentes extratores tiocianato (SCN^-) e iodeto (I^-), encontrando valores de % E igual a 75 % para íons Cd(II) e superiores a 90 % para os íons Co(II) , Cu(II) , Fe(III) e Zn(II) quando o agente extrator SCN^- foi empregado.

3.2. Efeito do pH

Na Fig. 2 é apresentada a influência do pH do meio sobre a % E dos íons metálicos Co(II) , Fe(III) e Ni(II) , em função da quantidade de agente extratante KSCN adicionada ao sistema, para o sistema $\text{PEO1500} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Os resultados mostram que em baixas quantidades de extratante adicionadas, os íons metálicos foram pouco extraídos nos pH trabalhados.

Como ocorrera com SAB preparados com L35, o aumento da quantidade de KSCN adicionada favoreceu a extração de Co(II) e Fe(III) para a fase superior, mas o mesmo efeito não foi observado para os íons Ni(II) . Entre pH 1,0 a 4,0 não houve influência significativa do pH na extração dos íons metálicos, exceto para o Fe(III) que em pH 4,0 foi extraído apenas $(12,7 \pm 1,9) \%$.

Para os sistemas formados por $\text{L35} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ quase não houve influência do pH para o Co(II) que variou o máximo de extração de $(93,8 \pm 1,0) \%$ para pH 1,5 a $(99,7 \pm 0,4) \%$ para pH 1,0. Entretanto, a % E de Fe(III) variou de $(24,5 \pm 0,8) \%$ para pH 4,0 a $(98,3 \pm 2,0) \%$ para pH 1,5. Já para o Ni(II) , não houve influência significativa do pH na % E.

Nos sistemas formados por L35 + Li_2SO_4 + H_2O , a variação do pH não teve influência na extração dos três metais estudados.

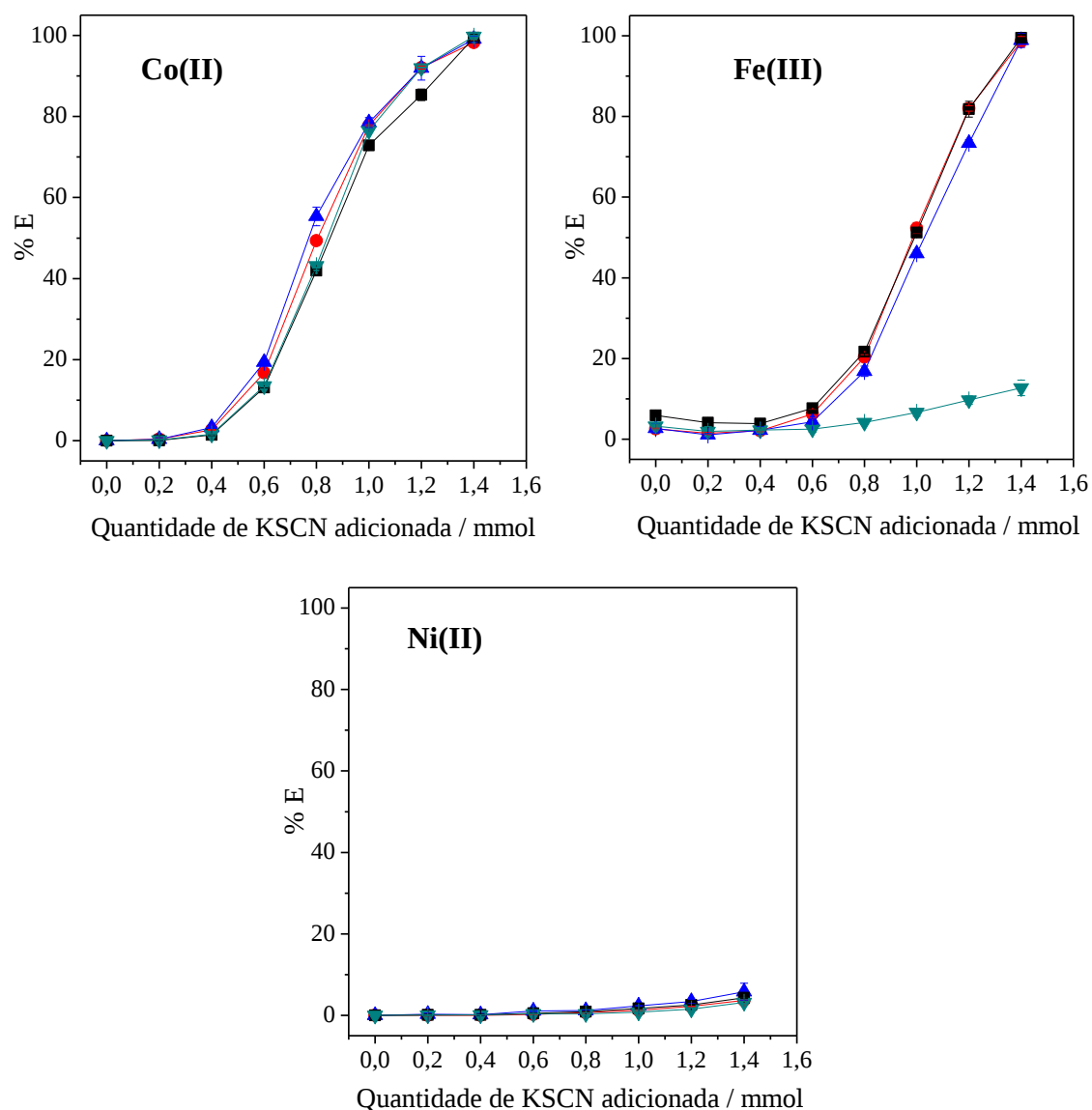


Fig. 2. Influência do pH sobre a % E dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) em diferentes quantidades de KSCN adicionadas à FS do SAB. SAB PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O em (●) pH 1,0; (▲) pH 1,5; (■) pH 2,0; (▼) pH 4,0; ([metal] = 0,250 mmol kg^{-1} ; T = 25,0 °C).

Já para os SAB PEO1500 + Li_2SO_4 + H_2O em pH 1,0 e 2,0 não ocorreu diferença significativa na extração dos metais avaliados. Contudo, em pH 4,0 provocou

a diminuição da extração de todos os metais, sendo que o Co(II) extraiu $(76,9 \pm 7,5) \%$, Ni(II) $(14,5 \pm 0,3) \%$ e o Fe(III) não extraiu pois ocorreu precipitação.

3.3. Efeito do eletrólito

A Fig. 3 apresenta a comparação da eficiência da extração dos íons metálicos Co(II) e Ni(II) em sistemas formados por L35 (59,84 % m/m) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (21,32 % m/m) e L35 (55,20 % m/m) e Li_2SO_4 (20,05 % m/m), ambos na presença do agente extrator KSCN.

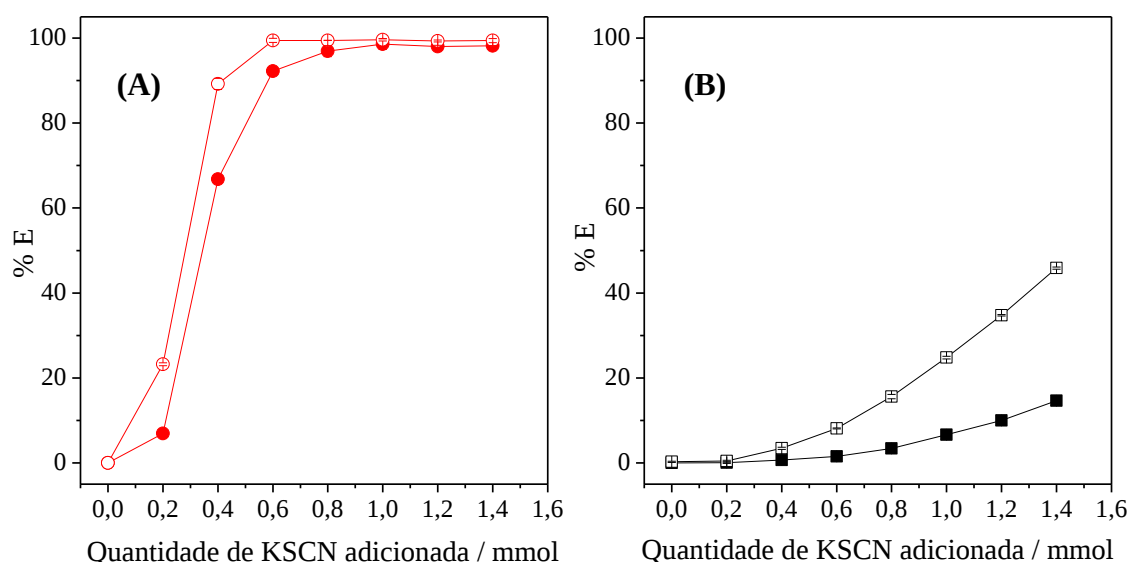


Fig 3. Efeito do eletrólito formador do SAB sobre a % E de metais, em diferentes quantidades de extrator KSCN adicionadas à FS do SAB. Sistemas formados por L35 em pH 2,0. **(A)** Co(II) + (●) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (○) Li_2SO_4 ; **(B)** Ni(II) + (■) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (□) Li_2SO_4 ; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Os íons Co(II) foram extraídos no máximo de $(98,6 \pm 1,2) \%$ quando o eletrólito utilizado foi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e um máximo de $(99,6 \pm 0,3) \%$ quando o sal Li_2SO_4 foi empregado. Os íons Ni(II) foram extraídos no máximo de $(14,6 \pm 0,2) \%$ quando

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi utilizado como eletrólito, enquanto os íons Ni(II) foram extraídos no máximo de $(45,9 \pm 0,2) \%$ quando Li_2SO_4 foi empregado no preparo do SAB.

Na Fig. 4 é apresentada a comparação da eficiência da extração dos íons metálicos Co(II) e Ni(II) em sistemas formados por PEO1500 (60,88 % m/m) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (34,21 % m/m) e PEO1500 (58,86 % m/m) e Li_2SO_4 (24,27 % m/m), ambos na presença do agente extrator KSCN.

Os íons Co(II) foram extraídos no máximo de $(99,4 \pm 0,8) \%$ quando o eletrólito utilizado foi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e um máximo de $(96,1 \pm 1,0) \%$ quando o sal Li_2SO_4 foi empregado. Os íons Ni(II) foram extraídos no máximo de $(4,34 \pm 0,18) \%$ quando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi utilizado como eletrólito e uma extração máxima de $(19,7 \pm 0,5) \%$ foi atingida quando Li_2SO_4 foi empregado como eletrólito formador do SAB.

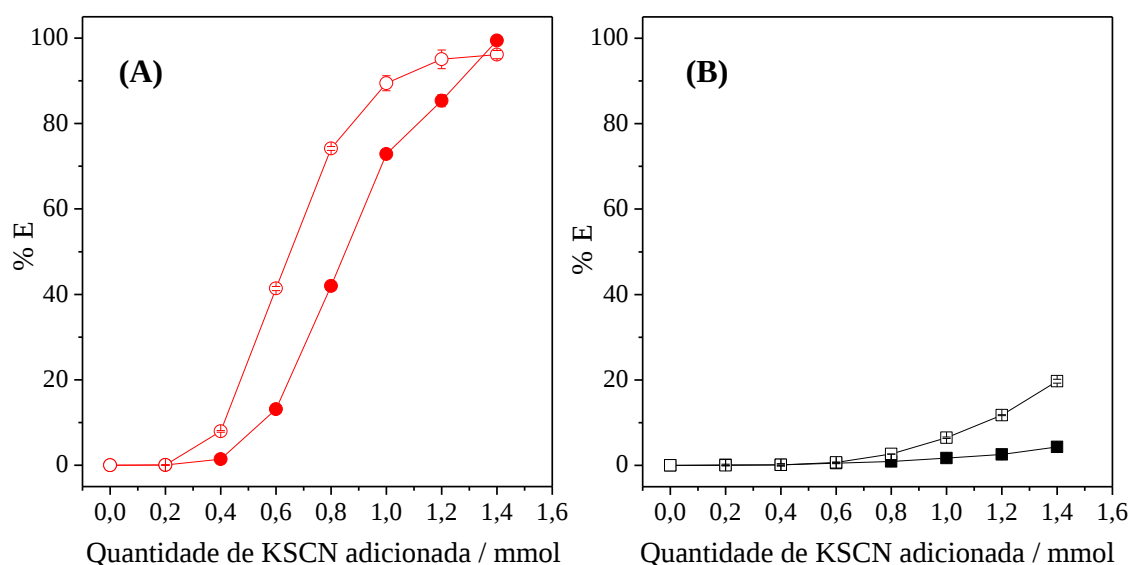


Fig 4. Efeito do eletrólito formador do SAB sobre a % E de metais, em diferentes quantidades de extrator KSCN adicionadas à FS do SAB. Sistemas formados por PEO1500 em pH 2,0. **(A)** Co(II) + (●) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (○) Li_2SO_4 **(B)** Ni(II) + (■) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou (□) Li_2SO_4 ; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0^\circ \text{C}$.

Os SAB que empregaram Li_2SO_4 como eletrólito formador foram mais eficientes na extração dos íons estudados, quando comparados aos SAB que empregaram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como eletrólito. Este efeito fica evidente nas Fig. 3 e Fig. 4.

O aumento significativo no valor da % E quando os SAB são formados por íons lítio é devido a uma forte interação entre os cátions Li^+ e os segmentos de óxido de etileno (EO) da macromolécula. Essa interação cátion-EO conduz a formação de um pseudopolication (Fig. 5). Conseqüentemente, ocorre a formação de uma densidade de carga positiva ao longo da macromolécula do polímero PEO1500 e do copolímero L35 e os complexos aniônicos interagem eletrostaticamente com estes pseudopolications, sendo então transferidos preferencialmente para a fase superior do SAB [45].

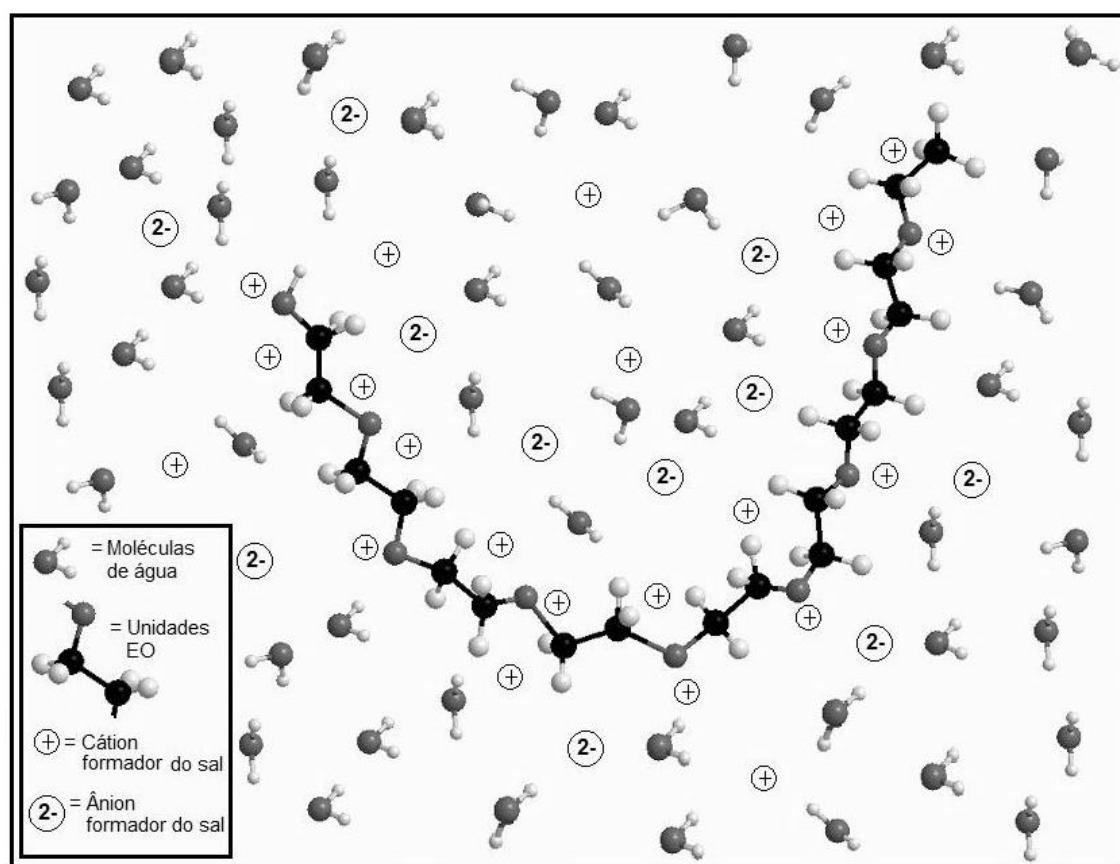


Fig 5. Representação esquemática da estrutura do pseudopolication formado em solução aquosa através do modelo de interação cátion-PEO. Adaptada [46].

3.4. Efeito da hidrofobicidade das fases

Quase a totalidade dos poucos trabalhos envolvendo o estudo da transferência de íons em SAB utilizou sistemas formados por PEO e diferentes eletrólitos. Até onde se sabe, apenas 2 trabalhos verificaram o efeito da hidrofobicidade na partição de íons. Rodrigues e colaboradores [27] investigaram o comportamento de extração dos íons Ni(II), Fe(III), Cd(II), Co(II), Zn(II) e Cu(II) em função da quantidade de extratante adicionado ao SAB formado por copolímero tribloco (L35) e Na₂SO₄, utilizando os extratores iodeto e tiocianato. O copolímero L35 formador do SAB apresenta uma interação eletrostática menos intensa entre a macromolécula e o eletrólito do que é observado em sistemas formados por PEO e sais inorgânicos, sugerindo um processo de extração mais eficiente quando se comparam os dois SAB numa mesma composição global. Assim, a espécie a ser particionada bem como a estrutura química do polímero constituinte do SAB tem grande influência na eficiência extração do íon metálico.

Da Silva e colaboradores [47] estudaram o comportamento de partição dos ânions [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ e [Fe(CN)₆]³⁻ em SAB compostos por copolímero tribloco ou PEO1500 e fosfato de potássio. Dois copolímeros tribloco com hidrofobicidade diferente foram utilizados: L35 (EO 50 % e 1900 g mol⁻¹) e F68 (EO 80 % e 8400 g mol⁻¹). A ordem relativa do coeficiente de partição dos ânions é L35 < F68 < PEO. Com isso, fica claro que o coeficiente de partição é dependente do balanço hidrofílico / hidrofóbico existente na fase superior, diminuindo seus valores com o aumento da hidrofobicidade.

Através destes estudos, verifica-se que o efeito da hidrofobicidade na fase enriquecida em macromoléculas exerce grande influência na partição de íons. A partição dos ânions [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ e [Fe(CN)₆]³⁻ é desfavorecida pelo aumento da hidrofobicidade, enquanto para a extração de complexos do tipo M(SCN)_x^{(x-m)-} ocorre

um efeito contrário, ou seja, a partição destes íons é favorecida pelo aumento da hidrofobicidade.

A Fig. 6 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito da hidrofobicidade das fases superiores dos sistemas aquosos bifásicos sobre a eficiência da extração dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II), em diferentes quantidades adicionadas do agente extrator KSCN.

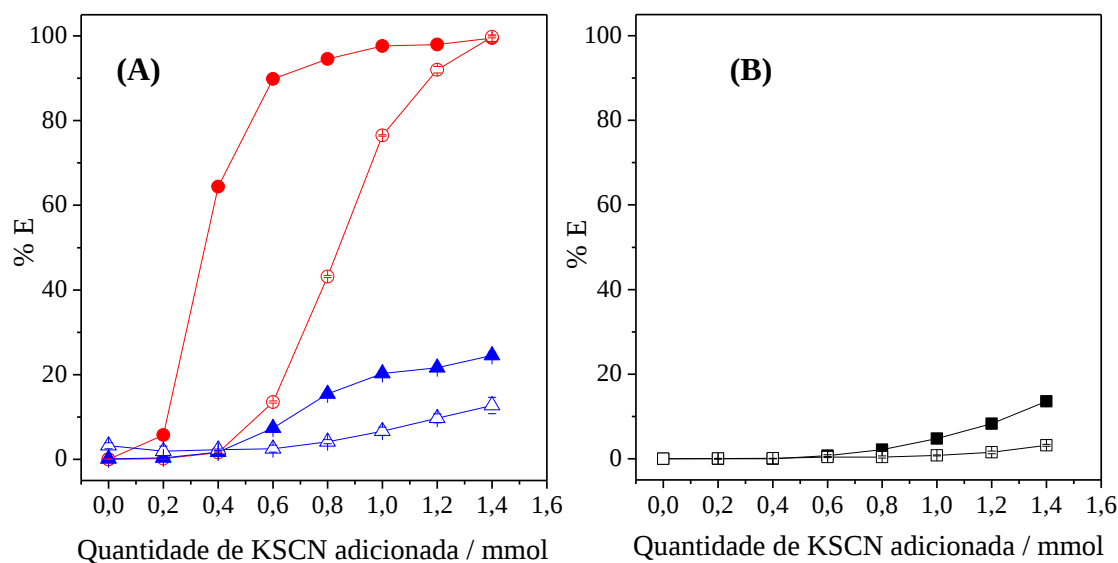


Fig 6. Influência da hidrofobicidade das fases do SAB sobre a % E de metais em diferentes quantidades de KSCN adicionadas à FS do SAB. Sistemas formados por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em pH 4,0. **(A)** Co(II) + (●) L35 ou (○) PEO; Fe(III) + (▲) L35 ou (△) PEO; **(B)** Ni(II) + (■) L35 ou (□) PEO; $[\text{metal}] = 0,250 \text{ mmol kg}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados mostram a transferência preferencial do Co(II) para as fases enriquecidas em PEO1500 ou no copolímero L35. No entanto, o comportamento de extração dos íons metálicos é significativamente diferente, dependendo da estrutura das macromoléculas estudadas.

A adição de extratante ao sistema favoreceu a extração de Co(II), com extração máxima de $(99,5 \pm 0,8) \%$ para o SAB L35 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O e de $(99,5 \pm 0,8) \%$ e

(99,8 ± 0,2) % para o SAB PEO1500 + (NH₄)₂SO₄ + H₂O. O mesmo comportamento não foi observado para o Ni(II) e o Fe(III), que tiveram valores de extração máxima de (13,6 ± 0,3) % e (24,5 ± 0,8) % respectivamente, para o SAB formado por L35 e valores de extração máxima de (3,17 ± 0,22) % e (12,7 ± 1,9) % respectivamente, para o SAB formado PEO1500. Todas as extrações máximas ocorrerem com a adição de 1,4 mmol de extrator KSCN a fase superior do SAB.

Além disso, os resultados evidenciam que Co(II) pode ser separado e pré-concentrado quando na presença de Ni(II) e de Fe(III) nos dois sistemas investigados. Todavia, a quantidade de extratante KSCN adicionada para tal separação é totalmente diferente para estes sistemas. No sistema que faz uso de L35, a quantidade de KSCN adicionada necessária para a separação foi superior a 0,4 mmol, ao passo que o sistema constituído por PEO1500, a quantidade de KSCN adicionada necessária para a separação foi superior a 0,9 mmol.

A diferença existente no comportamento de extração entre os sistemas que empregam PEO1500 e L35 é justificada pela maior hidrofobicidade da macromolécula do copolímero, devido à presença de unidades de óxido de propileno (PO) em sua cadeia. Estas macromoléculas encontram-se solvatadas em meio aquoso, no entanto, as unidades PO apresentam uma menor interação com as moléculas de água, favorecendo assim, a interação intermolecular entre os segmentos (PO) do copolímero. Este fenômeno é denominado efeito hidrofóbico. O copolímero L35 acima de uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), forma agregados moleculares organizados chamados de micelas. Tais micelas possuem uma coroa hidrofílica, formada por segmentos de EO, e um núcleo hidrofóbico, constituído por interações segmento PO-segmento PO (Fig. 7).

Portanto, acredita-se que os íons tiocianato são coordenados ao íon Co(II) pelo nitrogênio com a finalidade de formar complexos tetraédricos como [Co(NCS)₄]²⁻.

Sabe-se que estes complexos são pouco formados em solução aquosa e, portanto, eles devem ser transferidos para a fase superior, onde as regiões hidrofóbicas existem e são formadas por núcleos de agregação do copolímero [27].

Rodrigues et al. [27] confirmaram que a hidrofobicidade da fase superior causada pela presença de micelas L35 melhora significativamente tanto a eficiência de extração como a seletividade de íons metálicos, concordando com os resultados apresentados acima.

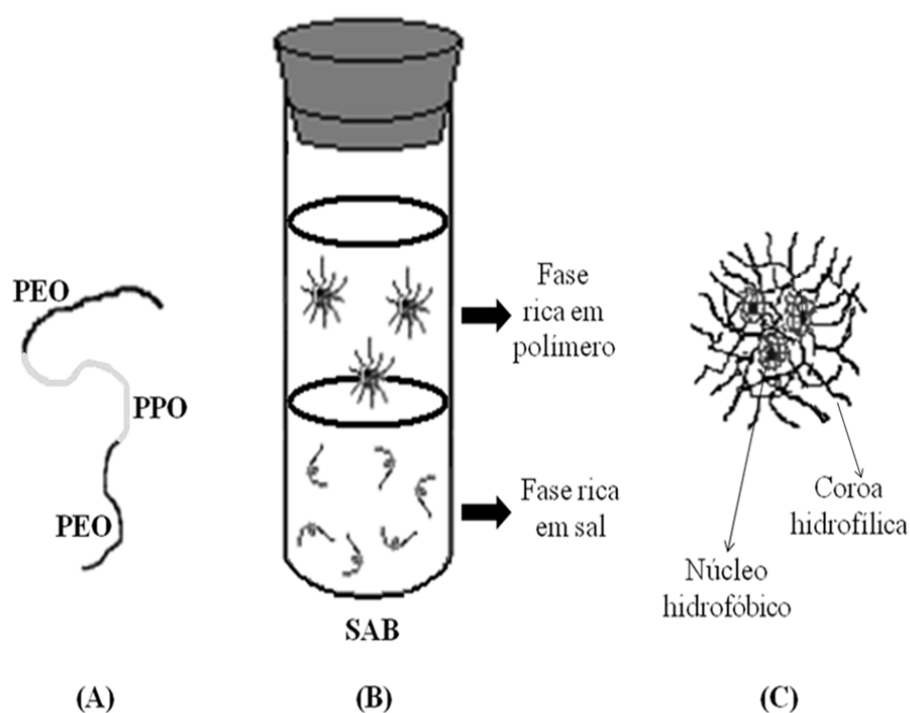


Fig. 7. Esquema de formação da micela. (A) Macromolécula do copolímero L35 com unidades de óxido de etileno e óxido de propileno, (B) SAB formado pelo copolímero L35 e sal, (C) micela com núcleo hidrofóbico e coroa hidrofílica.

3.5. Fator de separação ($S_{M,N}$)

O fator de separação, $S_{M,N}$, expressa a eficiência de separação entre as duas espécies M e N, em uma extração líquido-líquido [21]. Tal fator é expresso pela seguinte Eq. (6):

$$S_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (6)$$

Onde D_M é o coeficiente de distribuição da espécie M e D_N é o coeficiente de distribuição da espécie N concomitante. O coeficiente de distribuição de uma determinada espécie é dado pela Eq. (7):

$$D_M = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (7)$$

Para uma separação efetiva dos íons metálicos é essencial que os valores de $S_{M,N}$ sejam da ordem de 10^3 a 10^4 .

Os SAB que apresentaram maiores diferenças nas % E foram os formados pelo eletrólito sulfato de amônio, por isso foram calculados os valores de $S_{Co,Ni}$, $S_{Co,Fe}$ e $S_{Fe,Ni}$ em diferentes pH, apresentados na Tabela 3.

Os valores de $S_{Co,Ni}$, $S_{Co,Fe}$ e $S_{Fe,Ni}$ obtidos para o SAB L35 + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2O em pH 2,0 foram calculados com a adição de 1,0 mmol de KSCN à fase superior, enquanto os demais valores de fator de separação nos diferentes SAB foram calculados com a adição de 1,4 mmol de KSCN à fase superior.

Pode-se separar Co(II) de Ni(II) utilizando SAB PEO1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2O em pH 4,0, como mostrado pelo $S_{Co,Ni}$ igual a $(1,53 \pm 0,15) 10^4$. Empregando novamente o SAB PEO1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2O em pH 4,0, consegue-se separar Co(II) de Fe(III)

como mostrado pelo $S_{Co,Fe}$ igual a $(3,44 \pm 0,73) 10^3$. Já a separação de Fe(III) de Ni(II) pode ser realizada com a utilização do SAB PEO1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2O em pH 2,0, como mostrado pelo $S_{Fe,Ni}$ igual a $(4,38 \pm 0,26) 10^3$.

Com base nos resultados da Tabela 3, fica evidente que o sistema PEO1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2O é responsável por uma extração seletiva dos íons metálicos Co(II) e Fe(III) em relação aos íons Ni(II) e também da extração seletiva dos íons Co(II) em relação aos íons Fe(III).

Tabela 3. Fatores de separação $S_{Co,Ni}$, $S_{Co,Fe}$ e $S_{Fe,Ni}$ obtidos para diferentes SAB de acordo com o pH do meio.

SAB	$S_{Co,Ni}$			$S_{Co,Fe}$			$S_{Fe,Ni}$		
	pH 1,0	pH 2,0	pH 4,0	pH 1,0	pH 2,0	pH 4,0	pH 1,0	pH 2,0	pH 4,0
L35 + (NH ₄) ₂ SO ₄	$(1,83 \pm 0,05) 10^3$	$(9,93 \pm 0,38) 10^2$	$(1,27 \pm 0,04) 10^3$	$(9,54 \pm 0,39) 10^1$	$(1,66 \pm 0,07)$	$(6,12 \pm 0,29) 10^2$	$(1,92 \pm 0,09) 10^1$	$(5,99 \pm 0,31) 10^2$	$(2,07 \pm 0,12)$
PEO + (NH ₄) ₂ SO ₄	$(1,43 \pm 0,05) 10^3$	$(3,66 \pm 0,22) 10^3$	$(1,53 \pm 0,15) 10^4$	$(0,776 \pm 0,014)$	$(0,834 \pm 0,013)$	$(3,44 \pm 0,73) 10^3$	$(1,84 \pm 0,06) 10^3$	$(4,38 \pm 0,26) 10^3$	$(4,43 \pm 1,03)$

4. Conclusões

Uma técnica alternativa à extração líquido-líquido tradicional foi proposta neste trabalho para a extração e/ou separação de Co(II), Fe(III) e Ni(II). A técnica proposta utiliza os sistemas aquosos bifásicos (SAB) que se baseiam nos princípios da química verde, além de serem eficientes e economicamente viáveis. Os SAB foram formados pelo copolímero tribloco L35 ou pelo poli(óxido de etileno) de massa molar média igual a 1500 g mol^{-1} e pelo eletrólito sulfato de amônio ou sulfato de lítio, utilizando KSCN como agente extratante. A eficiência de extração destes metais foi influenciada pelas variáveis: quantidade do extratante adicionada, pH, eletrólito e polímero formadores do SAB. O emprego do Li_2SO_4 como eletrólito formador do SAB em substituição ao $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ conduz a maiores valores de porcentagem de extração dos íons metálicos estudados, principalmente com relação ao níquel cujo valor de % E variou de $(14,6 \pm 0,2) \%$ a $(45,9 \pm 0,2) \%$ para o SAB com L35 e $(4,34 \pm 0,18) \%$ a $(19,7 \pm 0,5) \%$ para o SAB com PEO1500 em pH 2,0, quando se trocou o eletrólito sulfato de amônio para sulfato de lítio, respectivamente. Observou-se também que o copolímero L35 levou a valores de extração da ordem de 100 % para Co(II) e Fe(III) com menores quantidades de KSCN, entretanto com o SAB PEO1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O , adição de 1,4 mmol de KSCN e pH 4,0 obtiveram-se maiores fatores de separação $S_{\text{Co,Fe}} = (3,44 \pm 0,73) 10^3$ e $S_{\text{Co,Ni}} = (1,53 \pm 0,15) 10^4$ e extrações máximas de Co(II), Fe(III) e Ni(II) iguais a $(99,8 \pm 0,2) \%$, $(12,7 \pm 1,9) \%$ e $(3,17 \pm 0,22) \%$, respectivamente. Utilizando o mesmo SAB e mesma quantidade de KSCN, porém em pH 2,0 foram obtidos máximos de extração de Fe $(99,5 \pm 0,8) \%$ e de Ni de $(4,34 \pm 0,18) \%$ produzindo um fator de separação $S_{\text{Fe,Co}} = (4,38 \pm 0,26) 10^3$. O método proposto mostrou ser eficiente para extrair os metais Co(II) e Fe(III), apresentando grande viabilidade de separação seletiva dos íons Co(II) em relação aos íons Ni(II) e Fe(III) em pH 4,0 e também de separação seletiva dos íons

Fe(III) em relação aos íons Ni(II) em pH 2,0, devido à forte interação existente entre o complexo aniônico e a macromolécula.

Referências bibliográficas

- [1] J.H. Li, X.H. Li, Q.Y. Hu, Z.X. Wang, J.C. Zheng, L. Wu, L.X. Zhang, Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 7-12.
- [2] D. Georgiou, V.G. Papangelakis, Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite, *Hydrometallurgy* 100 (2009) 35-40.
- [3] X.Y. Guo, D. Li, K.H. Park, Q.H. Tian, Z. Wu, Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 144-150.
- [4] A.A. Nayl, Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 223-230.
- [5] D.A. Bertuol, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, Spent NiMH batteries - The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals, *J. Power Sources* 193 (2009) 914-923.
- [6] D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources* 159 (2006) 1510-1518.
- [7] L.E.O.C. Rodrigues, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 3735-3741.
- [8] E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy* 97 (2009) 158-166.
- [9] Y.T. Xie, Y.B. Xu, L. Yan, R.D. Yang, Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni-Cu sulfide tailings, *Hydrometallurgy* 80 (2005) 54-58.

- [10] B.R. Reddy, D.N. Priya, K.H. Park, Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 161-166.
- [11] P.W. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries, *Hydrometallurgy* 50 (1998) 61-75.
- [12] B.R. Reddy, D.N. Priya, Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272, *J. Power Sources* 161 (2006) 1428-1434.
- [13] B.R. Reddy, D.N. Priya, S.V. Rao, P. Radhika, Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 253-261.
- [14] C.A. Nogueira, F. Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction, *Hydrometallurgy* 52 (1999) 267-287.
- [15] D.A. Ferreira, L.M.Z. Prados, D. Majuste, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, *J. Power Sources* 187 (2009) 238-246.
- [16] D.C.R. Espinosa, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, An overview on the current processes for the recycling of batteries, *J. Power Sources* 135 (2004) 311-319.
- [17] R.A. Kumbasar, Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2009) 273-279.
- [18] R.A. Kumbasar, Selective extraction of nickel from ammoniacal solutions containing nickel and cobalt by emulsion liquid membrane using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) as extractant, *Miner. Eng.* 22 (2009) 530-536.

- [19] Y.F. Shen, W.Y. Xue, W. Li, Y.L. Tang, Selective recovery of nickel and cobalt from cobalt-enriched Ni-Cu matte by two-stage counter-current leaching, *Sep. Purif. Technol.* 60 (2008) 113-119.
- [20] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301, *Hydrometallurgy* 72 (2004) 269-278.
- [21] Y.J. Park, D.J. Fray, Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 259-265.
- [22] M.B. Mansur, S.D. Ferreira Rocha, F.S. Magalhães, J. Dos Santos Benedetto, Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 669-678.
- [23] M.D. Hespanhol Da Silva, L.H. Mendes Da Silva, F.J. Paggioli, J.S. Reis Coimbra, L.A. Minim, Aqueous Biphasic Systems: An efficient alternative for extraction of ions, *Quim. Nova* 29 (2006) 1332-1339.
- [24] N. Yoshikuni, T. Baba, N. Tsunoda, K. Oguma, Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel, *Talanta* 66 (2005) 40-44.
- [25] M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol-sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions, *Anal. Chim. Acta* 427 (2001) 293-300.
- [26] L.H. Mendes Da Silva, W. Loh, Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals and applications for partitioning/purification of proteins, *Quim. Nova* 29 (2006) 1345-1351.

- [27] G.D. Rodrigues, M.D.H. Da Silva, L.H.M. Da Silva, F.J. Paggiolli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 687-693.
- [28] G.D. Rodrigues, L.R. De Lemos, L.H.M. Da Silva, M.D.H. Da Silva, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two phase system, *Talanta* 80 (2010) 1139-1144.
- [29] L.R. De Lemos, L.H.M. Da Silva, M.D.H. Da Silva, J. Amim, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Application of a macromolecular micellar system formed by the P123 triblock copolymer for determination of copper concentrations, *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 258-263.
- [30] G.D. Rodrigues, L.D. Teixeira, G.M.D. Ferreira, M.D.H. Da Silva, L.H.M. Da Silva, R.M.M. De Carvalho, Phase diagrams of aqueous two-phase systems with organic salts and F68 triblock copolymer at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1158-1165.
- [31] L.H. Da Silva, M.D.H. Da Silva, R.D.S. De Sousa, J.P. Martins, G.D. Rodrigues, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Surface excess enthalpy of PEO + salt + water and L35 + salt + water aqueous two-phase systems, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 531-535.
- [32] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.D.H. Da Silva, L.H.M. Da Silva, P.D. Patricio, J.S.D. Coimbra, L.A. Minim, Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2891-2894.
- [33] A.B. Mageste, L.R. De Lemos, G.M.D Ferreira, M.D.H. Da Silva, L.H.M Da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 7623-7629.

- [34] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. Da Silva, M.D.H. Da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, *J. Power Sources* 193 (2009) 908-913.
- [35] L.R. De Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D. Ferreira, L.H.M. Da Silva, M.D.H. Da Silva, R.M.M. De Carvalho, Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by L35 and salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1193-1199.
- [36] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species, *J. Chromatogr. A* 1196-1197 (2008) 117-124.
- [37] T.X. Zhang, W.J. Li, W.J. Zhou, H.C. Gao, J.G. Wu, G.X. Xu, J. Chen, H.Z. Liu, J.Y. Chen, Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems, *Hydrometallurgy* 62 (2001) 41-46.
- [38] M.D.H. Da Silva, L.H.M. Da Silva, J. Amim, R.O. Guimarães, J.P. Martins, Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2260-2264.
- [39] L.R. De Lemos, P.D. Patricio, G.D. Rodrigues, R.M.M. De Carvalho, M.D.H. Da Silva, L.H.M. Da Silva, Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene) glycol 1500 and different salts (NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₃PO₄: Experiment and correlation, *Fluid Phase Equilib.* 2010, submitted.
- [40] J.P. Martins, C.D. Carvalho, L.H.M. Da Silva, J.S.D. Coimbra, M.D.H. Da Silva, G.D. Rodrigues, L.A. Minim, Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 238-241.

- [41] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, Cengage Learning Editions Ltd., São Paulo, 2008, pp. A.10-A.11.
- [42] L. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, First ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, pp. 1-37 - 1-43.
- [43] W.B. Guenther, Quantitative Chemistry: measurements and equilibrium, Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1972, pp. 397.
- [44] L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, PEO-[M(CN)₅NO]^{x-} (M = Fe, Mn, or Cr) interaction as a driving force in the partitioning of the pentacyanonitrosylmetallate anion in ATPS: Strong effect of the central atom, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 11669-11678.
- [45] L.H.M. Da Silva, M.C.H. Da Silva, R.A.N. De Aquino, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the [Fe(CN)₅NO]²⁻ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23540-23546.
- [46] L.H.M. Da Silva, Uso da calorimetria em estudos físico-químicos de processos responsáveis pela formação de sistemas líquidos bifásicos contendo poli(óxido de etileno). 2001, Campinas, São Paulo, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- [47] L.H.M. Da Silva, M.D.H. Da Silva, J. Amin, J.P. Martins, J.S.D. Coimbra, L.A. Minim, Hydrophobic effect on the partitioning of [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ and [Fe(CN)₆]³⁻ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts, Sep. Purif. Technol. 60 (2008) 103-112.