

BEATRIZ MARTINS FONTOURA

**DIAGRAMAS DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO FORMADO POR
MACROMOLÉCULA, TIOCIANATO E ÁGUA: SEPARAÇÃO E
PURIFICAÇÃO DE OURO E COBRE A PARTIR DE PROCESSADORES DE
MICROCOMPUTADORES**

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
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F684d
2018

Fontoura, Beatriz Martins, 1994-

Diagramas de fases líquido-líquido formado por macromolécula, tiocianato e água : separação e purificação de ouro e cobre a partir de processadores de microcomputadores / Beatriz Martins Fontoura. – Viçosa, MG, 2018.
xviii, 100 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Sistemas aquosos bifásicos. 2. Lixo eletrônico - Reaproveitamento. 3. Ouro - Minas e mineração. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543.8

BEATRIZ MARTINS FONTOURA

**DIAGRAMAS DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO FORMADO POR
MACROMOLÉCULA, TIOCIANATO E ÁGUA: SEPARAÇÃO E
PURIFICAÇÃO DE OURO E COBRE A PARTIR DE PROCESSADORES DE
MICROCOMPUTADORES**

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: 16 de julho de 2018.



Gabriel Max Dias Ferreira



Renata Pereira Lopes Moreira



Maria do Carmo Hespanhol
(Orientadora)

A Deus, meus pais Antônio e Silvânia,
meu irmão Victor e ao meu avô Francisco, dedico.

“Já tive medo do TEMPO,
da sua velocidade,
de como ele não cansa de passar e de levar um pedaço de nós.
Hoje eu percebo que o tempo não é inimigo, apenas faz sua parte.
Meu medo agora é de não fazer a minha parte, de não ser intenso suficiente, de
desperdiçar meus infinitos.
Meu medo é de ser em vão, de passar por passar, de existir por existir.
De não sentir cada detalhe da vida, de não saber apreciar sua beleza por ser finita.”
Diego Vinicius.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pelas oportunidades ao longo de todos esses anos. À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela formação e pela realização deste trabalho.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento da bolsa de mestrado.

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

Ao meu avô Francisco que foi o grande incentivador de minha formação profissional. À minha mãe Silvânia Martins Costa Fontoura e ao meu pai Antônio Fontoura de Oliveira Neto pelo apoio incondicional e por serem minha base. Ao meu irmão Victor por sempre estar ao meu lado. Ao Herbert por todo carinho e dedicação.

À professora Maria do Carmo, pela orientação, paciência, ensinamentos, confiança e pelo incentivo ao longo de minha graduação e agora mestrado. Sem o seu apoio não teria chegado até aqui. Palavra alguma seria suficiente para descrever a gratidão que sinto por você.

Ao professor Luís Henrique pelos ensinamentos e coorientação.

Ao professor Dr. Gabriel e à professora Dr^a. Renata por se disporem a participar da banca de defesa.

Aos professores André Fernando, Maria Eliana, Reinaldo e Efraim pela formação profissional e amizade.

À Pamela, Juan, Juliana e Anne que me ensinaram muito do que sei. Obrigada pela amizade, paciência e carinho.

À Francielle, Junio, Taynan, Hauster, Alan, Adriana, Sara, Larissa e Thaís pelo companheirismo e amizade.

A todos os membros do QUIVECOM por toda a vivência e aprendizado.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OURO	2
1.2.1. Demanda e utilização de ouro	4
1.2.2. Reciclagem de ouro.....	5
1.2.3. Recuperação de ouro	7
1.3. SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO	9
1.3.1. Princípios e propriedades dos sistemas aquosos bifásicos.....	10
1.3.2. Aplicação dos sistemas aquosos bifásicos.....	12
1.4. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	17
OBJETIVOS.....	26
OBJETIVO GERAL	26
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
CAPÍTULO 2	27
DIAGRAMA DE FASES, DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (F68, L64 OU PEO1500) + (TIOCIANATO DE AMÔNIO, SÓDIO OU POTÁSSIO) + ÁGUA: EFEITO DO CÁTION E NATUREZA DA MACROMOLÉCULA	27
RESUMO	27
2.1. INTRODUÇÃO	29
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	30
2.2.1. Materiais	30
2.2.2. Preparo do sistema aquoso bifásico.....	32
2.2.3. Análise quantitativa das fases	32
2.2.4. Determinação da densidade e índice de refração	33
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
2.3.1. Composição do sistema aquoso bifásico.....	35
2.3.2. Efeito do cátion formador do SAB	39

2.3.3. Efeito da macromolécula formadora do SAB	40
2.3.4. Densidade e índice de refração das fases do SAB	42
2.4. CONCLUSÃO	47
2.5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	48
CAPÍTULO 3	54
RECUPERAÇÃO DE OURO DE LIXO ELETRÔNICO UTILIZANDO SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO SEM AUXÍLIO DE EXTRATANTE	54
RESUMO	54
3.1. INTRODUÇÃO	55
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	60
3.2.1. Reagentes	60
3.2.2. Equipamentos.....	61
3.2.3. Composição do sistema aquoso bifásico.....	62
3.2.4. Estudo da extração de ouro em SAB.....	63
3.2.5. Preparo da amostra de processador de computador	64
3.2.6. Estudo da velocidade da transferência de ouro entre as fases	66
3.2.7. Recuperação e purificação de ouro	66
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.3.1. Efeito do ânion formador do SAB sobre a extração de ouro.....	70
3.3.2. Efeito do cátion formador do SAB sobre a extração de ouro.....	73
3.3.3. Efeito da hidrofobicidade da macromolécula formadora do SAB sobre a extração de ouro.....	74
3.3.4. Estudo da cinética de recuperação de ouro	76
3.3.5. Recuperação e purificação de ouro	77
3.4. CONCLUSÃO	88
3.5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	89
ANEXO	100

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APC: amostras de processadores de computador

CFRM: composição da fase rica em macromolécula

CFRE: composição da fase rica em eletrólito

CLA : comprimento da linha de amarração

CGL: composição global

C_M^{FRM} : concentração de macromolécula na fase rica em macromolécula

C_M^{FRS} : concentração de macromolécula na fase rica em sal

C_S^{FRM} : concentração de sal na fase rica em macromolécula

C_S^{FRS} : concentração de sal na fase rica em sal

C_{L1} : concentração de metal no L1

C_{L2} : concentração de metal no L2

C_{SAB1} : concentração de metal no SAB 1

C_{SAB2} : concentração de metal no SAB 2

C_{SAB3} : concentração de metal no SAB 3

C_{SAB4} : concentração de metal no SAB 4

L35: copolímero tribloco, massa média igual a 1900 g mol⁻¹

F68: copolímero tribloco, massa média igual a 8460 g mol⁻¹

L64: copolímero tribloco, massa média igual a 2900 g mol⁻¹

ρ : densidade

EEE: equipamentos elétricos e eletrônicos

FAAS: espectrômetro de absorção atômica de chama

MP-AES: espectrômetro de emissão atômica com plasma gerado por microondas

FI: fase inferior

FS: fase superior

FRE: fase rica em eletrólito

FRM: fase rica em macromolécula

FRS: fase rica em sal

ILA: inclinação das linhas de amarração

n_D : índice de refração

LA: linha de amarração

LNS: lixiviado não-seletivo

L1: lixiviado 1

L2: lixiviado 2

1N2N: 1-nitroso-2-naftol

n_{Au}^{FI} : número de mol de ouro na fase inferior

n_{Au}^{FS} : número de mol de ouro na fase superior

n_{Au}^T : número de mol de ouro total

EO: óxido de etileno

PO: óxido de propileno

PAN: 1-(2-piridino)-2-naftol

PCB: placa de circuito impresso

PC: ponto crítico

PEO: poli(óxido) de etileno

PPO: poli(óxido) de propileno

%(m/m): porcentagem massa/massa

W_w : porcentagem mássica de água

W_M : porcentagem mássica de macromolécula

W_S : porcentagem mássica de sal

%E : porcentagem de extração

$\%E^{FS}$: porcentagem de extração para fase superior

$\%E^{FI}$: porcentagem de extração para fase inferior

$\%E_{Cu}^{FS}$: porcentagem de extração de cobre para fase superior

$\%E_{Cu}^{FI}$: porcentagem de extração de cobre para fase inferior

$\%E_{Fe}^{FS}$ – porcentagem de extração de ferro para fase superior

$\%E_{Ni}^{FS}$: porcentagem de extração de níquel para fase superior

$\%E_{Ni}^{FI}$: porcentagem de extração de níquel para fase inferior

$\%E_{Au}^{FS}$: porcentagem de extração de ouro para fase superior

$\%E_{Au}^{FI}$: porcentagem de extração de ouro para fase inferior

$\%E_{SAB1}^{FS1}$: porcentagem de extração para fase superior no SAB 1

$\%E_{SAB2}^{FS2}$: porcentagem de extração para fase superior no SAB 2

$\%E_{SAB3}^{FS3}$: porcentagem de extração para fase superior no SAB 3

$\%E_{SAB4}^{FS4}$: porcentagem de extração para fase superior no SAB 4

REEE: resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

rpm : rotações por minutos

SAB : sistemas aquosos bifásicos

$\Delta_{\text{mis}}G$: variação de energia livre de Gibbs de mistura

$\Delta_{\text{mis}}H$: variação de entalpia de mistura

$\Delta_{\text{mis}}S$: variação de entropia de mistura

WGC: World Gold Council

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Porcentagem de produção de ouro entre os principais países produtores no ano de 2017. Construído a partir de dados obtidos por Zinke (2018)[9].....3

Figura 1.2. Mina de Morro Velho, operada pela Saint John d'El Rey Mining Company em 1835. Adquirido de Peres et.al (2002) [8].....4

Figura 1.3. Variação da reciclagem e do preço do ouro nos últimos 12 anos (— reciclagem; — preço). Adaptado de WGC [6].....6

Figura 1.4. Representação de um sistema aquoso bifásico formado por um polímero, eletrólito e água, sendo a fase superior rica em macromolécula e a fase inferior rica em eletrólito.....10

Figura 1.5. Diagrama de fases de um SAB constituído por macromolécula, eletrólito e água. (CFRM = composição da fase rica em macromolécula, CFRE = composição da fase rica em eletrólito, CGL = composição global, LA = linha de amarração, Pc = ponto crítico).....10

Figura 1.6. Estrutura molecular do polímero PEO.....12

Figura1.7. Estrutura molecular do copolímero tribloco13

Figura 1.8. (a) Molécula de copolímero tribloco PEO-PPO-PEO;(b) micela.....14

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Composição do SAB formado por L64 + tiocianato de sódio + água a 25 °C.....35

Figura 2.2. Influência do cátion sobre a região bifásica do SAB formado por: (A) L64 + sal de tiocianato + água e (B) F68 + sal de tiocianato + água à 25°C. (●) KSCN; (□) NaSCN e (▲) NH₄SCN.....40

Figura 2.3. Influência da hidrofobicidade da macromolécula no diagrama de fases do SAB formado por macromolécula + KSCN + H₂O á 25°C. (○) L64; (■) F68 e (Δ) PEO1500.....41

Figura 2.4. Representação da estrutura de: (A) PEO e (B) L64 ou F68.....41

Figura 2.5. Índice de refração (IR) das fases dos SAB (A) L64 e (B) F68 + sal de tiocianato + H₂O em função do CLA. (●,○) KSCN; (■,□) NaSCN ou (▲,Δ) NH₄SCN. Símbolo fechado e aberto IR da fase rica em macromolécula e da fase rica em sal, respectivamente.....45

Figura 2.6. Densidade das fases dos SAB (A) L64 e (B) F68 + sal de tiocianato + H₂O em função do CLA. (●,○) KSCN; (■,□) NaSCN ou (▲,Δ) NH₄SCN. Símbolo fechado e aberto IR da fase rica em macromolécula e da fase rica em sal, respectivamente.....46

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Placa mãe de computador e o processador. Retirado de Razi, 2016 [20].....56

Figura 3.2. Processadores Intel Core 2 Duo cedidos pela Divisão de Gerenciamento de Resíduos.....60

Figura 3.3. Fluxograma da metodologia proposta para abertura não-seletiva de ouro contido em processadores de computador.....65

Figura 3.4. Fluxograma da metodologia proposta para abertura seletiva de ouro contido em processadores de computador.....65

Figura 3.5 Primeira extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	67
Figura 3.6 Segunda extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	68
Figura 3.7 Terceira extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	68
Figura 3.8 Quarta extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	69
Figura 3.9. Influência do ânion formador do SAB sobre a extração de ouro. SAB L64+NaX+H ₂ O onde X é $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, SCN^- ou SO_4^{2-} em CLA ~ 34 % (m/m), pH = 1,00, T =25,0 °C e [Au] = 0,0634 mmol kg ⁻¹	71
Figura 3.10. Influência do cátion formador do SAB sobre a extração de ouro. SAB (L64 ou L35)+[Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$]+H ₂ O em pH = 1,00, T =25,0 °C e [Au] = 0,0634 mmol kg ⁻¹	73
Figura 3.11. Efeito da hidrofobicidade sobre a %E de ouro em SAB (L35 ou L64)+ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +H ₂ O no CLA ~ 36 % (m/m), pH = 1,00, T =25,0 °C e [Au] = 0,0634 mmolkg ⁻¹	75
Figura 3.12. Efeito do tempo sobre a %E de ouro contido no LNS em SAB L64+ $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ no CLA 31,2 % (m/m), T =25,0 °C.....	77
Figura 3.13. Extração de ouro, ferro, cobre e níquel contidos no <i>lixiviado não-seletivo</i> usando o SAB L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ á 25,0 °C.....	79
Figura 3.14. Primeira extração de ouro, ferro, cobre e níquel contido no lixiviado 2 utilizando o SAB1 L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ á 25,0 °C.....	81

Figura 3.15. Segunda extração de ouro, ferro, cobre e níquel utilizando o SAB2 L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O à 25,0 °C.....	82
Figura 3.16. Terceira extração de ouro, ferro, cobre e níquel utilizando o SAB3 L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O à 25,0 °C.....	83
Figura 3.17. Quarta extração de ouro, ferro e cobre utilizando o SAB4 L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O à 25,0 °C.....	84

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1. Fontes secundárias contendo ouro.....	6
Tabela 1.2. Tipos de SAB e extratantes utilizados para extração de íons metálicos.....	16

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1. Sistemas aquosos bifásicos constituídos por copolímero tribloco + sal + H ₂ O reportados na literatura.....	31
Tabela 2.2. Massa necessária para formação do SAB L64 (m_{L64}) + XSCN (m_S) + água (m_w) à 25 °C.....	34
Tabela 2.3. Massa necessária para formação do SAB F68 (m_{F68}) + XSCN (m_S) + água (m_w) à 25 °C.....	34
Tabela 2.4. Massa necessária para formação do SAB PEO1500 (m_{PEO}) + KSCN (m_S) + água (m_w) à 25 °C.....	35
Tabela 2.5. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w_{L64}) + NaSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.....	36
Tabela 2.6. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w_{L64}) + KSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.....	37
Tabela 2.7. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w_{L64}) + NH ₄ SCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.....	37
Tabela 2.8. Dados de equilíbrio para o sistema F68 (w_{F68}) + NaSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.....	37
Tabela 2.9. Dados de equilíbrio para o sistema F68 (w_{F68}) + KSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.....	37

Tabela 2.10. Dados de equilíbrio para o sistema F68 (w_{F68}) + NH_4SCN (w_S) + água (w_W) à 25 °C.....	38
--	----

Tabela 2.11. Dados de equilíbrio para o sistema PEO1500 (w_{PEO}) + $KSCN$ (w_S) + água (w_W) à 25 °C.....	38
---	----

Tabela 2.12. Valores da ILA para os sistemas de macromolécula + sal + água à 25° C.....	39
--	----

Tabela 2.13. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB L64 + $NaSCN$ + H_2O à 25°C.....	43
---	----

Tabela 2.14. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB L64 + $KSCN$ + H_2O à 25°C.....	43
--	----

Tabela 2.15. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB L64 + NH_4SCN + H_2O à 25°C.....	43
---	----

Tabela 2.16. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB F68 + $NaSCN$ + H_2O à 25°C.....	44
---	----

Tabela 2.17. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB F68 + $KSCN$ + H_2O à 25°C.....	44
--	----

Tabela 2.18. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB F68 + NH_4SCN + H_2O à 25°C.....	44
---	----

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Concentração dos metais contidos em processadores segundo Razi, 2016 [20].....	57
---	----

Tabela 3.2. Condições operacionais do FAAS para a determinação de metais.....	61
Tabela 3.3. Condições operacionais do MP- AES para a determinação dos metais.....	61
Tabela 3.4. Composição em porcentagem mássica de macromolécula (W_M), sal (W_S) e solução aquosa (W_A) nos SAB à 25,0 °C.....	62
Tabela 3.5. Massas necessárias de cada componente para formação do SAB à 25,0 °C.....	63
Tabela 3.6. Extração de ouro para os SAB estudados pH=1,00, 25,0°C e $[Au] = 0,0634 \text{ mmol kg}^{-1}$	76
Tabela 3.7. Quantificação de metais no <i>lixiviado não-seletivo</i>	78
Tabela 3.8. Quantificação de metais nos lixiviados 1 e 2.....	80
Tabela 3.9. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na primeira extração utilizando o SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O	80
Tabela 3.10. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na segunda extração utilizando o SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O	82
Tabela 3.11. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na terceira extração utilizando o SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O	83
Tabela 3.12. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na quarta extração utilizando o SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O	84

RESUMO

FONTOURA. Beatriz Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Diagramas de fases líquido-líquido formado por macromolécula, tiocianato e água: separação e purificação de ouro e cobre a partir de processadores de microcomputadores.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientador: Luis Henrique Mendes da Silva.

O ouro é um metal precioso amplamente utilizado na fabricação de joias, ornamentação, medicina e, mais recentemente, na indústria de equipamentos elétricos e eletrônicos. Devido ao aumento do consumismo e consequentemente ao rápido desenvolvimento tecnológico, a indústria de eletrônicos tem aumentado a demanda por ouro em todo o mundo. Por este motivo as fontes naturais de ouro tem se exaurido rapidamente, fazendo-se necessária a obtenção do metal a partir de fontes secundárias. Entretanto, para recuperar ouro de fontes secundárias é necessário o desenvolvimento de métodos eficientes, mas também verdes. O presente trabalho propõe o uso de sistema aquoso bifásico (SAB) que é ambientalmente seguro e econômico para recuperar ouro de processadores de computador. Para isto obteve-se, primeiramente, novos SAB constituídos por copolímero e sal de tiocianato. E investigou-se a influência do cátion e da macromolécula na formação do SAB. Em um segundo momento, investigou-se a extração de ouro, nestes novos SAB e em outros a fim de desenvolver um método de separação de ouro eficiente e seguro. Para avaliar a extração de ouro, na ausência de qualquer extratante, oito SAB foram investigados e o melhor sistema ($L64+Li_2SO_4+H_2O$), que apresentou maior extração de ouro foi aplicado para recuperar ouro de amostras de processadores de computador (APC). Para a recuperação de ouro da APC inicialmente foi feita a abertura utilizando HNO_3 $5,0 \text{ mols}\cdot\text{L}^{-1}$ separando-se previamente $212 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de cobre. Depois o sólido remanescente foi solubilizado com água régia obtendo-se $21,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ouro e outros metais. Foram realizadas quatro extrações sequenciais, utilizando o SAB $L64+Li_2SO_4+H_2O$, para separar o ouro dos demais metais, resultando na recuperação de $0,269 \text{ g}$ de ouro por $1,00 \text{ kg}$ de APC com pureza de $93,0 \%$. Além disso, um total de 233 g de cobre por $1,00 \text{ kg}$ APC foi recuperado em diferentes alíquotas, com purezas que variaram de $83,4 \%$ à $98,6 \%$.

ABSTRACT

FONTOURA. Beatriz Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Liquid-liquid phase diagrams formed by macromolecule, thiocyanate and water: separation and purification of gold and copper from microcomputer processors.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-adviser: Luis Henrique Mendes da Silva.

Gold is a precious metal used in the manufacture of jewelry, ornamentation, medicine and more recently in the electrical and electronic equipment industry. Due to increased consumerism and consequent rapid technological development, the electronics industry has increased the demand for gold worldwide. For this reason the natural sources of gold have been rapidly depleted, making it necessary to obtain the metal from secondary sources. However, to recover gold from secondary sources requires the development of efficient, but also green methods. The present work proposes the use of aqueous two-phase system (ATPS), that is environmentally safe and economical to recover gold from computer processors. For this, new ATPS consisting of copolymer and thiocyanate salt were first obtained. The influence of the cation and macromolecule on ATPS formation was investigated. In a second moment, the extraction of gold in these new ATPS and others was investigated in order to develop an efficient and safe method of separation of gold. To evaluate the extraction of gold, in the absence of extractant, eight ATPS were investigated and the best system (L64 + Li₂SO₄ + H₂O), that presented higher extraction of gold was applied to recover gold from computer processor samples (APC). For the recovery of gold from the APC initially the leaching was made using HNO₃ 5,0 mols·L⁻¹, separating previously 212 g·kg⁻¹ of copper. Then the remaining solid was solubilized with aqua regia getting 21,3 mg·kg⁻¹ of gold and other metals. Four sequential extractions were performed using ATPS L64 + Li₂SO₄ + H₂O to separate the gold from the other metals, resulting in the recovery of 0,269 g of gold per 1,00 kg of APC with a purity of 93,0 %. In addition, 233 g of copper per 1,00 kg APC was recovered at different aliquots, with purities ranging from 83.4 % to 98.6 %.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. INTRODUÇÃO

Devido ao rápido crescimento econômico e aos avanços tecnológicos a produção de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) vem crescendo. Por outro lado, a maior produção desses produtos tem levado à uma grande degradação do ambiente através da produção crescente desses resíduos e do consumo de metais como cobre, níquel, prata, platina, paládio e ouro [1]. Estima-se que os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) já constituem cerca de 8% dos resíduos urbanos [2].

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a produção global de REEE foi de 14 milhões de toneladas em 1992, 24 milhões de toneladas em 2002, 49 milhões de toneladas em 2012, mais de 50 milhões de toneladas em 2016 e 65,4 milhões de toneladas em 2017 [3]. Na Europa, o lixo eletrônico possui uma taxa de aumento entre 16 a 28 % a cada cinco anos, o que é três vezes mais rápido que a taxa média de aumento de resíduos urbanos. A China foi um dos maiores geradores de lixo eletrônico em 2017, com mais de cinco milhões de TVs, quatro milhões de refrigeradores, cinco milhões de computadores e dez milhões de telefones celulares [4].

O lixo eletrônico contém recursos valiosos (metais como prata, platina, paládio e ouro), juntamente com abundância de metais pesados e perigosos como chumbo, mercúrio, arsênio, cromo e antimônio. Dessa forma, esses resíduos merecem destaque tanto como uma possível fonte secundária de metais quanto um potencial contaminante ambiental [5].

Entre as matérias primas de EEE, o ouro é um dos metais que tem despertado maior interesse nos últimos anos [6] devido à sua excelente condutividade, baixa resistência elétrica e excelente resistência à corrosão. A crescente demanda por ouro torna crucial recuperá-lo de fontes secundárias uma vez que suas fontes primárias estão se esgotando rapidamente.

1.2. OURO

O ouro é um metal de transição de número atômico 79 e massa atômica de $196,97 \text{ g mol}^{-1}$, apresenta coloração amarela, possui brilho acentuado e é capaz de formar suspensões coloidais vermelhas, azuis ou violetas. É denso, maleável, dúctil e pouco reativo, mas reage com o cloro e o bromo.

A evidência do uso do ouro remonta a tempos muito antigos. Mesmo antes de 3400 a.C este metal já era apreciado por sua cor e beleza singular. Ornamentos de ouro foram encontrados em túmulos egípcios da pré-história e os ourives egípcios das primeiras dinastias eram hábeis artesãos, demonstrando a preciosidade deste metal [7].

A maior quantidade de ouro encontrado na natureza ocorre como metal nativo, quase sempre ligado à presença da prata. Certos minerais são caracteristicamente associados ao ouro e os principais são: a pirita [FeS_2], a galena [PbS], a blenda [ZnS], a arsenopirita [FeAsS], a pirrotita [$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$] e a calcopirita [CuFeS_2]. Por ser relativamente inerte, o ouro pode ser encontrado como metal, às vezes como grandes pepitas, mas, geralmente encontra-se em pequenas inclusões em alguns minerais, como quartzo, rochas metamórficas e depósitos aluviais originados dessas fontes [8].

A maior quantidade do ouro mundial é proveniente de jazidas de minérios da China, Austrália, Rússia e Estados Unidos [9]. As estatísticas mostram que no ano de 2017, a China foi o maior produtor de ouro, com aproximadamente 440 toneladas (t), à frente da Austrália (300t), da Rússia (255t) e dos EUA (245t). A produção mundial para 2017 foi cerca de 3.150 t de ouro [9]. A Figura 1.1 demonstra o percentual de ouro produzido entre os principais países produtores no ano de 2017.

Vale ressaltar que o Brasil tem tradicionalmente uma posição de destaque na produção mundial de ouro. Durante o ciclo do ouro, entre 1700 e 1850, o Brasil foi o maior produtor mundial chegando a produzir 16 t anuais provenientes principalmente, de aluviões e outros depósitos superficiais explorados pelos bandeirantes na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais. Foi também nesta região que se instalou a primeira mina subterrânea do Brasil - Mina de Morro Velho (Figura 1.2), operada na época pela Saint John d'El Rey Mining Company.

Na literatura são relatados alguns dados da produção de ouro no Brasil. Em 2014, o país produziu cerca de 81 t de ouro (cerca de 71,1 toneladas de ouro primário), posicionando-se como 11º produtor mundial [10]. As maiores empresas produtoras de ouro no país foram: Anglo Gold Ashanti, Kinross, Yamana/Briogold, VALE e Beadell. Considerando somente a produção de ouro, Minas Gerais continuou como destaque na produção nacional, com 46,6 %, seguido por Goiás (13,7 %), Pará (12,8 %), Mato Grosso (7,8 %), Bahia (7,2 %), Amapá (6,9 %) e Maranhão (3,2 %). A mina de São Vicente (MT) da Aura Minerals foi fechada e foi iniciada a produção da Carphian Gold em Riacho dos Machados (MG). No mesmo ano, o Brasil importou US\$ 4.523.000 em ouro. As exportações apresentaram redução, atingindo US\$ 2,3 bilhões. Dentre os países de destino, destacam-se a Suíça com 33 % e o Reino Unido com 31 %. Na cadeia produtiva de joias as exportações totais mostraram uma queda de 12 % [10].

O mercado consumidor no Brasil, em 2014, demandou um total estimado de 29 t de ouro já considerando a reciclagem, aferida pelo mercado em 15 t [10].

Em 2017, a produção foi de aproximadamente 85 toneladas, valor idêntico ao obtido no ano de 2016.

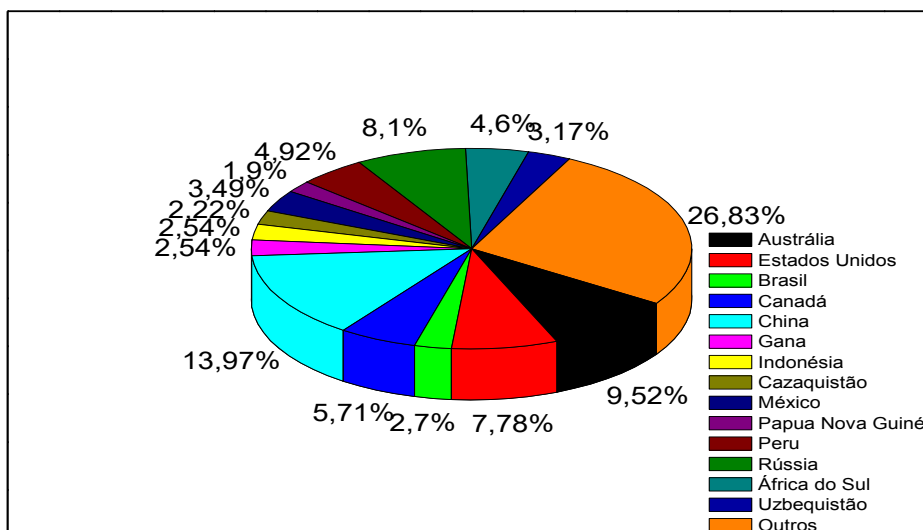


Figura 1.1. Porcentagem de produção de ouro entre os principais países produtores no ano de 2017. Construído a partir de dados obtidos por Zinke (2018) [9].

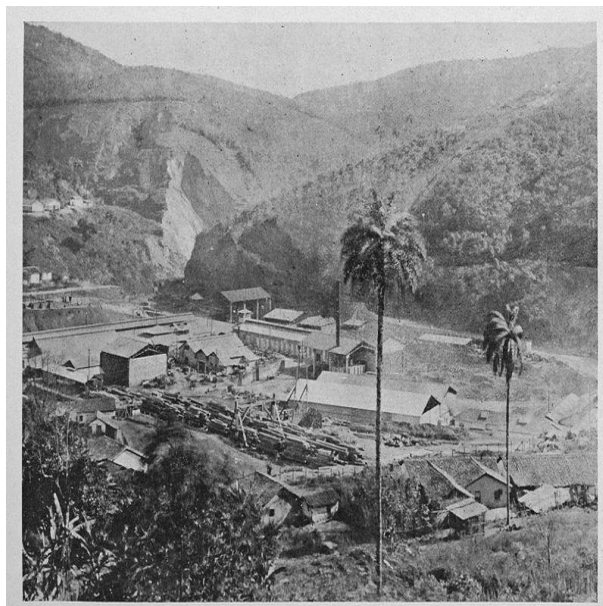


Figura 1.2. Mina de Morro Velho, operada pela Saint John d'El Rey Mining Company em 1835. Adquirido de Peres et.al (2002) [8].

1.2.1. Demanda e utilização de ouro

Segundo dados da *World Gold Council* (WGC) [6], a demanda global por ouro foi de aproximadamente 973,5 t no primeiro trimestre de 2018. A demanda para produção de joias foi de 487,7 t, com crescimento para a China e para os EUA, quando comparado com o mesmo período de 2017. Os bancos centrais compraram cerca de 116,5 t de ouro. A demanda no setor tecnológico cresceu 4%, sendo de 82,1t.

O uso do ouro é muito e variado. Sua boa condutividade elétrica, resistência à corrosão, maleabilidade, ductilidade e baixa resistência elétrica fazem com que esse metal desempenhe um papel importante na produção de uma variedade de produtos usados cotidianamente.

Na odontologia, o ouro pode formar amálgamas com o mercúrio, sendo comumente empregado em amálgamas dentárias. Na medicina um complexo de ouro de nome Auranofin [11] já é classificado pela Organização Mundial da Saúde como agente antirreumático.

No que diz respeito a área aeroespacial, o telescópio James Webb da

NASA, que será lançado em 2020, conta com 18 segmentos de espelho hexagonal cobertos com um revestimento de ouro microscopicamente fino, fazendo uso das propriedades do metal como um refletor eficiente da luz infravermelha [6].

O crescente interesse da comunidade científica a respeito da nanociência, no que se refere às intrigantes mudanças nas propriedades físicas de determinados sólidos, fez com que as nanopartículas de ouro se destacassem [12,13]. Parte do fascínio que permeia o assunto é atribuída às inúmeras aplicações dadas às nanopartículas metálicas, como construção de sensores, microeletrônica, catálise, ação bactericida, células fotovoltaicas, entre outras, graças às suas intrínsecas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas.

No setor industrial, a indústria de equipamentos elétricos e eletrônicos [14,15] é uma das maiores responsáveis pelo consumo de ouro, principalmente na produção de computadores e celulares.

Três ramos foram os principais responsáveis pelo aumento no consumo de ouro no setor tecnológico - o de produção de *wireless*, o de *chips* e o de placas de circuito impresso (PCB). O setor de *wireless* destacou-se graças ao número crescente de sensores incorporados em *smartphones*. Os níveis recordes de demanda de *chips* de memória e os revestimentos de ouro usados em PCB também experimentaram alta devido ao aumento do consumo de celulares e computadores a nível mundial.

Essa crescente demanda por ouro torna necessário recuperá-lo de fontes secundárias, tendo em vista que suas fontes primárias estão se esgotando rapidamente. Vale lembrar que um processo de recuperação eficiente pauta-se na viabilidade econômica e na adequação ambiental [16].

1.2.2. Reciclagem de ouro

Segundo previsões da *World Gold Council* (WGC) [6] as reservas de ouro no final de 2016 totalizavam pouco mais de 55.000 t, o que seria suficiente para alimentar a indústria de minério por apenas mais 15 anos considerando a produção e a demanda atuais. Assim, torna-se essencial a recuperação de ouro a partir de fontes secundárias, tornando fundamental a

busca por novas metodologias de recuperação deste metal que sejam eficientes economicamente e ambientalmente, respeitando os princípios da química verde [17].

Vários materiais contendo ouro estão disponíveis cotidianamente e são candidatos à fontes secundárias desse metal, conforme apresentado na Tabela 1.1 [18].

Tabela 1.1. Fontes secundárias contendo ouro [18].

Fontes secundárias contendo ouro
Catalisadores
Ânodo de cobre
Sucata de joalheria e rejeitos de minas
Sucatas de celulares, computadores, impressoras
Conectores e pinos de computadores
Componentes banhados descartados
Material dentário

A reciclagem de ouro é predominantemente proveniente de sucata de joalherias. A reciclagem desse metal flutua em resposta à mudança de seu preço e também devido às condições econômicas mundiais, exemplificado pela Figura 1.3.

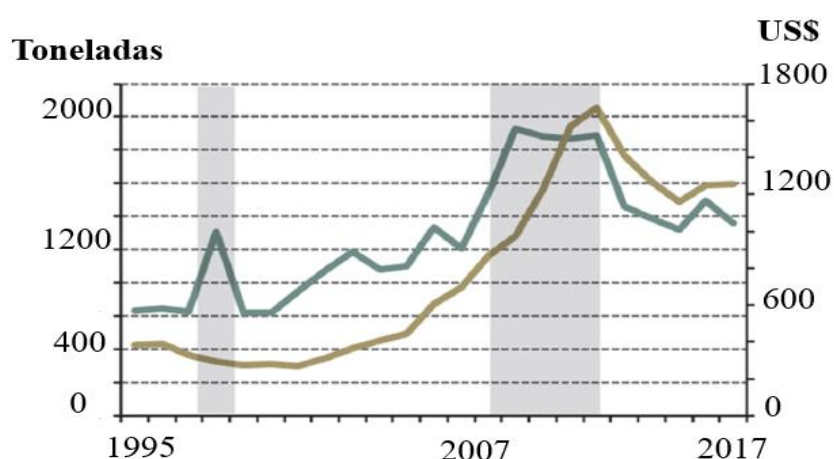


Figura 1.3. Variação da reciclagem e do preço do ouro nos últimos 22 anos (— reciclagem; — preço). Adaptado da WGC[6].

Nota-se através da Figura 1.3 que a reciclagem do ouro foi

impulsionada no final dos anos 90 pela crise cambial asiática de 1997 e também pela crise financeira global de 2008 a 2012, sendo nessa última a época em que o preço do ouro foi mais alto. Isso ocorre porque em épocas de preços elevados os custos da reciclagem são recompensados e, além disso, em períodos de crise há um maior trânsito de ouro como forma de se obter dinheiro.

Percebe-se também que a reciclagem do ouro foi pouco explorada ao longo do tempo, a nível mundial, sendo este, ainda, um setor de grandes desafios.

1.2.3. Recuperação de ouro

O ouro é, normalmente, encontrado na presença de outros metais como a prata, permitindo o seu uso na fabricação de ligas e equipamentos elétricos e eletrônicos. Devido à pouca quantidade de matéria prima existente, o ouro poderia ser recuperado de fontes secundárias, como lixo eletrônico, evitando que seja retirado do meio ambiente, além de agregar valor a este tipo de resíduo.

A quantidade de ouro presente no lixo eletrônico é dezenas de vezes maior que a contida nos próprios minérios. Nesses resíduos o teor do metal gira em torno de 10 - 10.000 g por tonelada enquanto que nos minérios a produção é de 0,5 - 13,5 g por tonelada [19].

A maioria dos trabalhos sobre recuperação de ouro envolve uma amostra sintética, obtida através de um sal [20–24], o que torna o estudo acerca de fontes secundárias de grande importância.

Existem dois processos principais para recuperação de ouro a partir de fontes secundárias sendo eles: i) processo pirometalúrgico que consiste na queima do material à alta temperatura [25,26] e o ii) processo hidrometalúrgico que consiste na lixiviação [2,27,28] do material contendo o ouro. Caso a lixiviação seja realizada por material biológico, o processo é denominado bio-hidrometalúrgico [29–31]. Comparando ambos os processos, o pirometalúrgico não é ambientalmente viável, pois pode emitir material perigoso (como dioxinas) para o ambiente e requer um alto gasto energético

[20]. O método hidrometalúrgico é mais exato, mais previsível, mais facilmente controlado, econômico e energeticamente viável quando comparado com o processo pirometalúrgico [32].

Posteriormente, o ouro presente no lixiviado é separado dos demais constituintes através de métodos como extração líquido-líquido [33,34], adsorção [35,36] ou troca iônica [37,38] e, finalmente, a solução contendo o ouro passa por uma etapa de eletrodeposição, cementação ou cristalização para obtenção de ouro metálico [18,39,40].

Quanto a extração líquido-líquido, Jung *et al.* [41] desenvolveram um processo para recuperação de ouro a partir de sucata eletrônica dissolvendo o material em água régia e utilizando o solvente dibutil-carbitol (DBC) como fase orgânica. Em condições previamente otimizadas, 99 % de ouro foi recuperado.

Young e Derek [16] propuseram a recuperação de ouro contido em placas de circuito impresso usando água régia para a lixiviação. O brometo de tetrabutylamônio foi utilizado como extratante e adicionado na fase orgânica contendo tolueno. Em condições previamente avaliadas, 97 % do ouro foi recuperado na fase orgânica.

Kogan [42] patenteou uma técnica para recuperação de ouro a partir de REEE. A sucata foi lixiviada com solução clorídrica e uma extração em fase orgânica foi realizada através de uma mistura contendo o extratante orgânico fosfato tributílico (TBP) e querosene. Essa abordagem permitiu a recuperação de 98 % de ouro.

Os processos relatados acima conseguem recuperar ouro com alta eficiência, porém utilizam na etapa de separação de ouro solventes orgânicos, que são imiscíveis em água, tóxicos, voláteis e perigosos à saúde humana [43]. Uma alternativa estratégica para a extração e/ou separação de ouro é a utilização do sistema aquoso bifásico (SAB), que é constituído por compostos atóxicos, biodegradáveis, recicláveis, de baixo custo e economicamente atrativo [44].

1.3. SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO

A descoberta dos sistemas aquosos bifásicos ocorreu em 1896 quando Beijerinck [45] percebeu que ao misturar soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido, sob condições específicas, o sistema se segregava espontaneamente em duas fases, sendo que a fase mais densa era rica em ágar ou amido e a fase de menor densidade era enriquecida por gelatina.

Os sistemas aquosos bifásicos podem ser formados pela combinação de duas soluções aquosas de eletrólito e polímero [46–50], pela combinação de dois polímeros quimicamente distintos [51,52] polímero e líquido iônico [53] ou dois eletrólitos [54,55] em certas condições de temperatura, composição e pressão [44].

O processo de formação de qualquer SAB depende exclusivamente das interações intermoleculares entre os componentes que o formam [56]. De acordo com as leis da termodinâmica, a mistura de dois ou mais componentes, à temperatura e pressão constantes, resultará em um sistema homogêneo sempre que a variação de energia livre de Gibbs de mistura for menor que zero ($\Delta G_{\text{mis}} < 0$), caso contrário, o sistema se dividirá em duas ou mais fases, o que lhe conferirá menor energia livre de Gibbs.

Os SAB obtidos e aplicados neste trabalho são formados pela combinação de polímero (ou copolímero), eletrólito e água. Segundo estudos realizados por da Silva e Loh [57], ao misturar soluções aquosas de polímero (ou copolímero) e eletrólito, os cátions provenientes do eletrólito soltavam a macromolécula e liberam moléculas de água, aumentando a entropia do sistema. Este processo promove uma diminuição no valor de $\Delta_{\text{mis}}G$ e mantém o sistema homogêneo. Porém, a adição de mais eletrólito promove a saturação da cadeia polimérica e as interações entre os íons e as moléculas de água tornam-se maior [58]. Dessa forma, as moléculas de água se reorganizarão em torno dos íons do eletrólito a fim de solvatá-los, reduzindo a entropia translacional do sistema e resultando em duas fases imiscíveis, sendo uma fase rica em macromolécula (FRM), e a outra fase rica em eletrólito (FRE) (Figura 1.4) e ambas formadas majoritariamente por água.

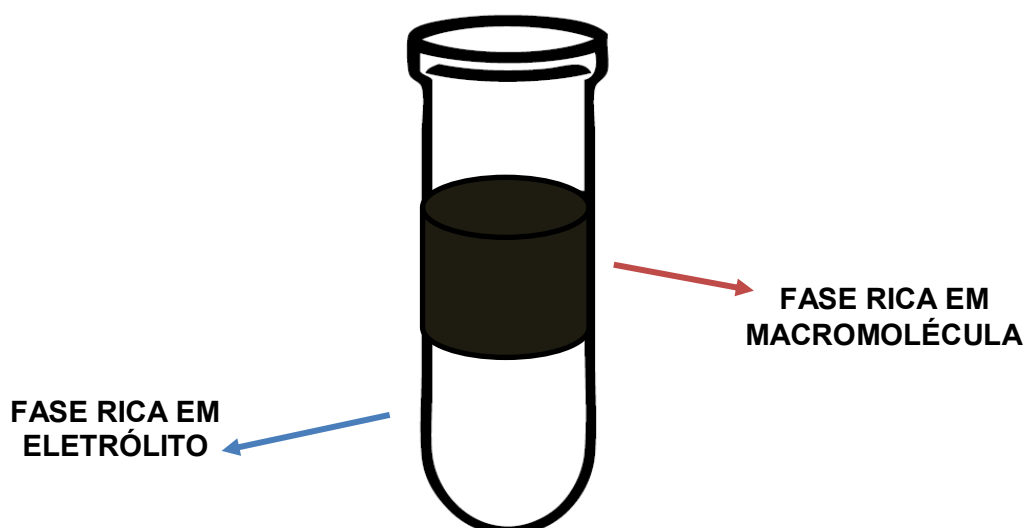


Figura 1.4. Representação de um sistema aquoso bifásico formado por um polímero, eletrólito e água, sendo a fase superior rica em macromolécula e a fase inferior rica em eletrólito.

1.3.1. Princípios e propriedades dos sistemas aquosos bifásicos

A fim de conhecer o comportamento de um SAB para sua posterior aplicação em métodos de extração e/ou purificação faz-se necessário a compreensão de seu diagrama de fases, representado pela Figura 1.5.

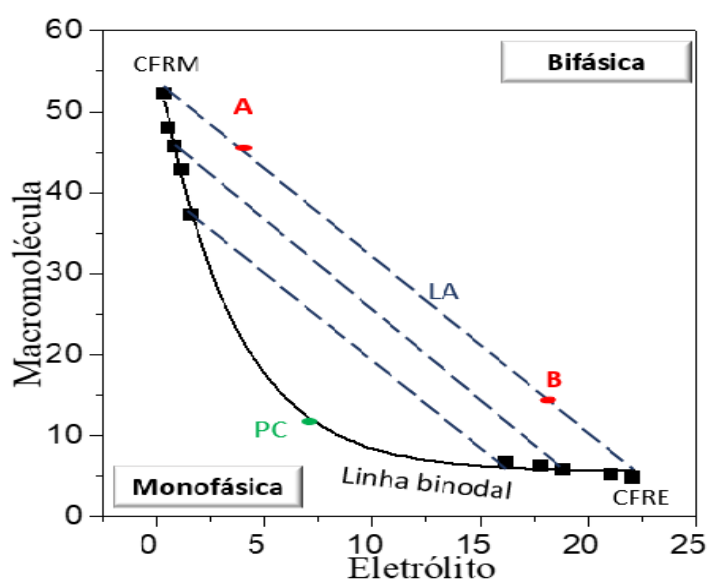


Figura 1.5. Diagrama de fases de um SAB constituído por macromolécula, eletrólito e água. (CFRM = composição da fase rica em macromolécula, CFRE = composição da fase rica em eletrólito, CGL = composição global, LA = linha de amarração, Pc = ponto crítico).

No diagrama da Figura 1.5, no eixo das ordenadas é representada a concentração de macromolécula e no eixo das abscissas a concentração de eletrólito. Essas concentrações são dadas, geralmente, em porcentagem mássica, % (m/m). Esta representação informa também as composições nas quais o sistema se encontra homogêneo ou heterogêneo, sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal [59].

Já as linhas de amarração (LA) são retas que ligam pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio, composição da fase rica em eletrólito (CFRE) e composição da fase rica em macromolécula (CFRM). Ao longo de uma mesma LA, os sistemas em A e B, representados na Figura 1.5 possuem propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase constantes (densidade, condutividade), enquanto as propriedades termodinâmicas extensivas (volume, massa) variam [56].

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro de grande importância nos estudos de extração, pois expressa a diferença entre as propriedades termodinâmicas de duas fases em equilíbrio [44]. Este parâmetro é calculado a partir dos valores de concentração dos componentes em cada fase, como mostra a Equação 1.1:

$$CLA = \left[(C_M^{FRM} - C_M^{FRE})^2 + (C_E^{FRM} - C_E^{FRE})^2 \right]^{1/2} \quad (1.1)$$

em que, C_M^{FRM} e C_M^{FRE} são as concentrações da macromolécula (% (m/m)) na fase rica em macromolécula e eletrólito, respectivamente, enquanto C_E^{FRM} e C_E^{FRE} são as concentrações do eletrólito (% (m/m)) na fase rica em macromolécula e eletrólito, respectivamente.

Assim, à medida que o valor do CLA aumenta, maior é a diferença de composição entre as fases FRM e FRE, elevando, na maioria das vezes, a eficiência na extração e, ou partição do soluto de interesse. Já a diminuição da CLA leva ao ponto crítico (P_C), onde as diferenças entre as propriedades termodinâmicas são teoricamente iguais, ou seja, neste ponto o sistema existe nos estados homogêneo e heterogêneo, simultaneamente [58,60].

1.3.2. Aplicação dos sistemas aquosos bifásicos

A primeira aplicação do SAB ocorreu por volta de 1950 com os trabalhos de Per-Åke Albertsson [61], que deixou evidente para a comunidade científica a grande potencialidade de sistemas constituídos por dois polímeros distintos (dextrana e metilcelulose) para a partição e purificação de materiais biológicos, como proteínas e células.

Os SAB tem se destacado nas últimas décadas na separação e purificação de diversos compostos como biomoléculas [62–64], nanopartículas [65], corantes [66] e íons metálicos [67–73], pois, na maioria das vezes, oferecem muitas vantagens como alta eficiência de extração, componentes ambientalmente amigáveis e baixo custo.

A aplicação destes sistemas na extração de íons metálicos iniciou-se em meados da década de 80 por Zvarova e colaboradores [74]. Os autores utilizaram um SAB constituído por PEO 2000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O para investigar a partição de cobre, zinco, cobalto, ferro (III), índio e molibdênio (V) na presença e ausência de extratantes solúveis em água. Este trabalho foi pioneiro em estudos com íons metálicos e mostrou que estes íons eram extraídos para a fase rica em macromolécula apenas na presença de um extratante.

Os trabalhos encontrados na literatura para extração de metais utilizando SAB são constituídos por eletrólito e polímero, mais precisamente pelo poli(óxido de etileno), PEO, cuja estrutura molecular é exibida na Figura 1.6. O PEO é uma macromolécula linear disponível no mercado em diversas marcas e massas moleculares e é o mais explorado devido ao seu baixo custo [75].

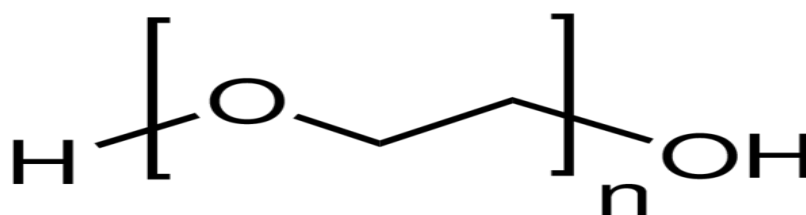


Figura 1.6. Estrutura molecular do polímero PEO.

Como é possível observar pela Figura 1.6 o PEO possui caráter mais hidrofílico uma vez que é constituído exclusivamente por unidades de óxido de etileno (EO), limitando assim seu uso na extração de metais, na qual, na maioria das vezes, faz-se necessário a utilização de extratantes altamente hidrofóbicos.

O emprego de extratantes hidrofóbicos como 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) [76] e 1-nitroso-2-naftol (1N2N) [67,77] tornou-se possível apenas com a obtenção de SAB formados por copolímeros triblocos (Figura 1.7) [67].

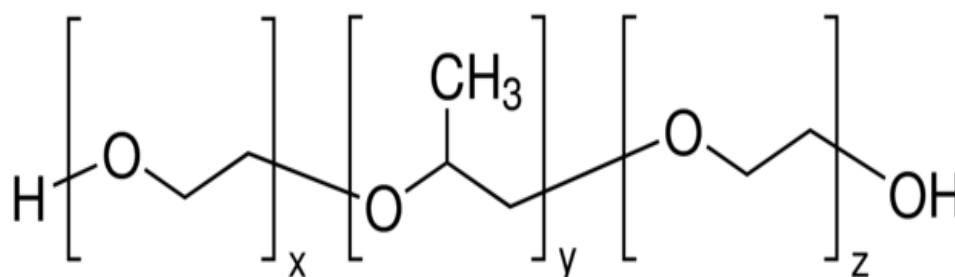


Figura 1.7.Estrutura molecular do copolímero tribloco.

Os copolímeros são formados, além de unidades de EO, por unidades de óxido de propileno (PO), que contêm em sua estrutura um grupo metila, conferindo à essa macromolécula uma maior hidrofobicidade frente aos polímeros formados apenas por EO e possibilitando a extração de compostos poucos solúveis em água [78].

A solubilização de compostos hidrofóbicos em água é possível devido à capacidade dos copolímeros, em determinadas condições de temperatura e concentração, se agregarem formando micelas (Figura 1.8) [75]. As micelas são formadas por um núcleo hidrofóbico composto por unidade de PO, rodeado por uma coroa hidrofílica constituída por unidades de EO. Os núcleos hidrofóbicos são capazes de solubilizar compostos hidrofóbicos como extratantes, transferindo-os para a fase rica em macromolécula. Na coroa hidrofílica por sua vez se formam pseudopolicátions, resultantes da interação eletrostática entre os grupos EO da cadeia polimérica e o cátion do eletrólito. Estes podem, por exemplo, interagir com compostos aniônicos extraíndo-os para a fase rica em macromolécula [58].

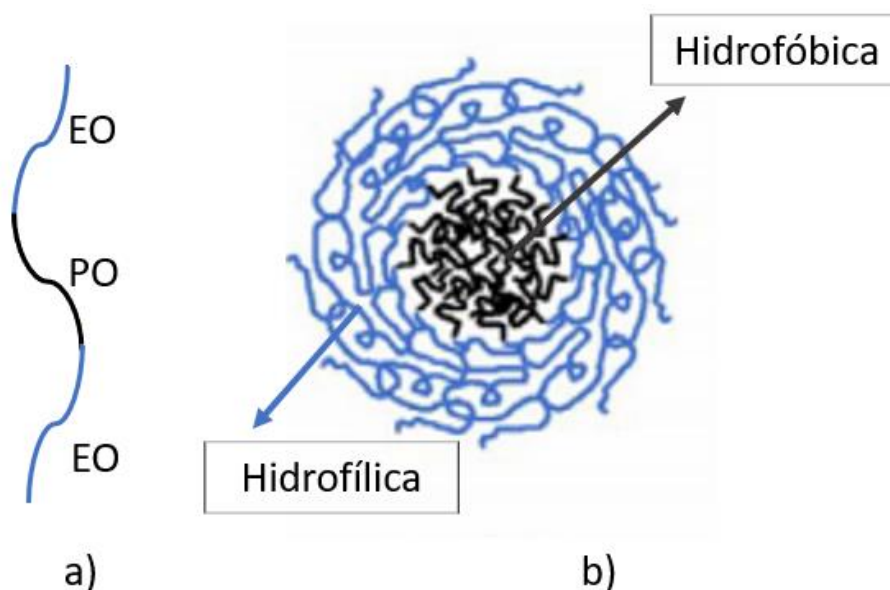


Figura 1.8. (a) Molécula de copolímero tribloco PEO-PPO-PEO; (b) micela.

Trabalhos envolvendo a utilização de SAB para extração de íons metálicos ainda são escassos na literatura, porém, alguns deles já demonstram as vantagens desses sistemas para recuperação desse tipo de analito.

Rodrigues *et al.* [67] estudaram o comportamento de extração dos íons Ni(II), Fe(III), Cd(II), Co(II), Zn(II) e Cu(II) em SAB formado pelo copolímero tribloco de massa média igual a 1900 g mol^{-1} (L35), sendo o sistema $\text{L35} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dois tipos de extratores solúveis em água (tiocianato e iodeto) e outro pouco solúvel em água (1-nitroso-2-naftol (1N2N)) foram estudados separadamente. A extração para a fase rica em L35 foi insignificante para todos os íons metálicos na ausência de um extratante. No entanto, na presença do extratante SCN^- os íons metálicos Zn(II), Co(II) e Cd(II) foram totalmente extraídos para a fase rica em L35 e o Cu(II) apresentou uma porcentagem de extração de cerca de 80 %. Quando o extratante I^- foi empregado, todos os íons metálicos, exceto Cd(II) e Cu(II), permaneceram na fase rica em sal. Na presença do extratante hidrofóbico 1N2N, em pH 7,2, Co(II) foi separado eficientemente de Fe(III), Zn(II) e Cd(II), pois estes permaneceram na fase rica em sal.

Lacerda *et al.* [68] utilizaram o SAB $\text{L35} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ para separação de cádmio e níquel a partir de baterias descartadas de Ni-Cd na presença do

extratante KI. O cádmio foi majoritariamente extraído (99,2 %) para a fase rica em copolímero e 90,4 % do níquel permaneceu na fase rica em eletrólito. Esta metodologia foi eficiente para separar os metais em questão, com a vantagem de ser ambientalmente segura.

Lemos *et al.* [76] investigaram o comportamento de extração de Cu(II) em SAB formados por L35 + (MgSO₄ ou (NH₄)₂SO₄) + H₂O na presença do extratante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). O SAB L35 + MgSO₄ + H₂O, em pH = 3,00 e concentração de PAN de 0,285 mmol kg⁻¹, foi mais eficiente para separar o Cu(II) dos íons Zn(II), Co(II), Ni(II) e Fe(III). Os fatores de separação entre Cu e os respectivos concomitantes variaram de 1000 a 10.000. O sistema foi aplicado com sucesso para extrair cobre a partir de minério obtendo-se uma porcentagem de extração de (90,4 ± 1,1) %.

Cunha *et al.* [79] extraíram mercúrio na presença de concomitantes utilizando SAB constituído por PEO1500 ou pelos copolímeros triblocos de massa média igual a 1900 e 2900 g mol⁻¹ (L35 ou L64), respectivamente, eletrólito (citrato de sódio ou sulfato de sódio) e água. O SAB formado por PEO1500 + citrato de sódio + H₂O em pH= 1,00 e 0,225 mol kg⁻¹ de KCl produziu a maior recuperação de Hg (II) para a fase superior, % E = (92,3 ± 5,2) %. Sob as mesmas condições, foram obtidos excelentes fatores de separação (1,54 x 10² - 3,21x10¹⁰) para a recuperação de mercúrio na presença de outros íons metálicos.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam extratante para a separação e recuperação do íon metálico, conforme demonstrado pela Tabela 1.2.

No entanto, Patrício *et al.* [60] demonstraram que para alguns íons, como Cr (III) e Cr (VI) não era necessário o uso de extratante para promover a extração dos íons para uma das fases do sistema. Os autores avaliaram a especiação de cromo usando sistemas aquosos bifásicos formados por PEO1500 ou pelo copolímero tribloco L64, um eletrólito (Li₂SO₄, Na₂SO₄, MgSO₄, C₆H₅Na₃O₇ ou C₄H₄Na₂O₆) e água. Para o SAB PEO1500 + Na₂SO₄ + H₂O, CLA = 50,89 % (m/m) e pH= 2,00, os valores de % E para Cr (III) e Cr (VI) foram de 0,0100 e 99,9 %, respectivamente. A especiação do Cr (III) e Cr (VI) resultou em um excelente fator de separação (S_{Cr (VI), Cr (III)} de 1,00x10⁸).

Todos os estudos apresentados demonstraram as vantagens dos SAB

para a recuperação, separação e pré-concentração de íons metálicos, demonstrando uma área repleta de possibilidades. O estudo realizado por Patrício *et al.* e os resultados obtidos revelam ser possível a extração de alguns íons metálicos na ausência de extratante. Dessa forma, uma alternativa para a recuperação de ouro ainda mais limpa, de baixo custo e menos prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana é o uso dos sistemas aquosos bifásicos sem o emprego de extratantes.

Tabela 1.2. Tipos de SAB e extratantes utilizados para extração de íons metálicos.

SAB	Íons estudados	Extratante	Ref.
PEO 2000 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mo ⁵⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺	NH ₄ SCN	[74]
PEO 2000 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Sal de nitroso R	[74]
PEO 2000 + (NH ₄) ₂ SO ₄	TcO ₄ ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	[80]
PEO 3350 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Cu ²⁺	1,10-fenantrolina	[81]
PEO 1500 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	Iodeto	[82]
PEO 2000 + Na ₂ SO ₄	Hf ⁴⁺ , Zr ⁴⁺	Tiron ^a	[83]
L64 + Na ₂ SO ₄	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺	1N2N ^b	[77]
L35 + MgSO ₄	Cu ²⁺	PAN ^c	[76]
PEO1500 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Hg ²⁺	KCl	[79]
L64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺	1N2N ^b	[84]
L64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺	PAN ^c	[84]
L64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺	Cyanex 272	[84]
L35 + Na ₂ SO ₄	Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	1N2N ^b	[67]
L35 + Li ₂ SO ₄	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ ,	KI	[68]
PEO 1500 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺	KSCN	[69]
PEO 1500 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Co ²⁺	KSCN	[85]
L64 + Na ₂ SO ₄	Zn ²⁺	Ditizona	[86]
PEO 1500 + Li ₂ SO ₄	La ³⁺	1,10-fenantrolina	[73]
L64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	La ³⁺	8-hidroxiquinolina	[73]
PEO 1550 + (NH ₄) ₂ SO ₄	Hg ²⁺ , Bi ³⁺	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	[87]
PEO 6000 + Na ₂ CO ₃	Hg ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺	KI	[88]
PEO + (NH ₄) ₂ SO ₄	Au ³⁺	Cl ⁻	[89]

^aSal dissódico do ácido 4,5-di-hidroxi-1,3-benzenodissulfônico

^b1-nitroso-2-naftol

^c1-(2-piridilazo)-2-naftol

1.4. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] E. Kim, M. Kim, J. Lee, B.D. Pandey, Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process, *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 206–215.
- [2] A. Alzate, M.E. López, C. Serna, Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate, *Waste Manag.* 57 (2016) 113–120.
- [3] A. Priya, S. Hait, Toxicity characterization of metals from various waste printed circuit boards, *Process Saf. Environ. Prot.* 116 (2018) 74–81.
- [4] A. Yoshida, A. Terazono, F. Ballesteros, D.Q. Nguyen, S. Sukandar, M. Kojima, S. Sakata, E-waste recycling processes in Indonesia, the Philippines, and Vietnam: A case study of cathode ray tube TVs and monitors, *Resour. Conserv. Recycl.* 106 (2016) 48–58.
- [5] S.S. Suresh, S. Bonda, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review on computer waste with its special insight to toxic elements , segregation and recycling techniques, *Process Saf. Environ. Prot.* 116 (2018) 477–493.
- [6] W.G. Council, Gold Demand, (2018) 1–15. <https://www.gold.org/research/gold-demand-trends/gold-demand-trends-q1-2018>.
- [7] S. Syed, Recovery of gold from secondary sources-A review, *Hydrometallurgy.* 115–116 (2012) 30–51.
- [8] A.E. Peres, A.P. Chaves, F.A.F. Lins, M.L. Torem, Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente, in: 2002.
- [9] R. Zinke, W. Werkheiser, Mineral Commodity Summaries, 2018.
- [10] M. Heider, R.H. de Andreade, SUMÁRIO MINERAL 2015- Departamento Nacional de Produção Mineral, in: 2015: pp. 93–94.
- [11] J. Méndez, A. Pérez, M. Zamarreño, Electrochemical Behavior and Polarographic Determination of Auronofin, *J. Pharm. Sci.* 78 (1989) 589–591.
- [12] D.M. Connor, A.-M. Broome, Gold Nanoparticles for the Delivery of Cancer Therapeutics, *Adv. Cancer Res.* (2018).
- [13] N. Elahi, M. Kamali, M.H. Baghersad, Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review, *Talanta.* 184 (2018) 537–556.

- [14] S. Camelino, J. Rao, R.L. Padilla, R. Lucci, Initial Studies about Gold Leaching from Printed Circuit Boards (PCB's) of Waste Cell Phones, *Procedia Mater. Sci.* 9 (2015) 105–112.
- [15] R. Liu, J. Li, Z. Ge, Review on *Chromobacterium Violaceum* for Gold Bioleaching from E-waste, *Procedia Environ. Sci.* 31 (2016) 947–953.
- [16] Y.J. Park, D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1152–1158.
- [17] H.C. Erythropel, J.B. Zimmerman, T.M. de Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C.H. Lam, A.W. Lounsbury, K.E. Mellor, N.Z. Janković, Q. Tu, L.N. Pincus, M.M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D.L. Plata, P.T. Anastas, The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles, *Green Chem.* 20 (2018) 1919–2160.
- [18] S. Syed, Recovery of gold from secondary sources-A review, *Hydrometallurgy*. 115–116 (2012) 30–51.
- [19] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 228–256.
- [20] Y. Wu, Q. Fang, X. Yi, G. Liu, R. Li, Progress in Natural Science : Materials International Recovery of gold from hydrometallurgical leaching solution of electronic waste via spontaneous reduction by polyaniline, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 27 (2017) 514–519.
- [21] I. Villaescusa, V. Salvadó, J. de Pablo, M. Valiente, M. Aguilar, Liquid-solid extraction of gold (III) from aqueous chloride solutions by macroporous resins impregnated with triisobutyl phosphine sulfide (Cyanex 471), *React. Polym.* 17 (1992) 69–73.
- [22] D. Shin, J. Jeong, S. Lee, B.D. Pandey, J. Lee, Evaluation of bioleaching factors on gold recovery from ore by cyanide-producing bacteria, *Miner. Eng.* 48 (2013) 20–24.
- [23] R. Ranjbar, M. Naderi, H. Omidvar, G. Amoabediny, Gold recovery from copper anode slime by means of magnetite nanoparticles (MNPs), *Hydrometallurgy*. 143 (2014) 54–59.
- [24] N. V. Fomchenko, T.F. Kondrat'Eva, M.I. Muravyov, A new concept of the biohydrometallurgical technology for gold recovery from refractory sulfide concentrates, *Hydrometallurgy*. 164 (2016) 78–82.

- [25] W. Donald, P. Drake, Recovery of precious metals from eletronic scrap, *Precious Met.* 1982. (1983) 555–565.
- [26] J. chun Lee, H. Teak, J. Yoo, Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea, 50 (2007) 380–397.
- [27] C.A. Fleming, Hydrometallurgy of precious metals recovery, 30 (1992) 127–162.
- [28] B. Fotoohi, L. Mercier, Recovery of precious metals from ammoniacal thiosulfate solutions by hybrid mesoporous silica: 2 - A prospect of PGM adsorption, *Sep. Purif. Technol.* 149 (2015) 82–91.
- [29] Y. Han, J. Wu, C. Cheng, D. Nagarajan, C. Lee, Y. Li, Y. Lo, J. Chang, Recovery of gold from industrial wastewater by extracellular proteins obtained from a thermophilic bacterium *Tepidimonas fonticaldi* AT-A2, *Bioresour. Technol.* 239 (2017) 160–170.
- [30] G. Natarajan, Y. Ting, Bioresource Technology Pretreatment of e-waste and mutation of alkali-tolerant cyanogenic bacteria promote gold biorecovery, *Bioresour. Technol.* 152 (2014) 80–85.
- [31] X. Ju, K. Igarashi, S. Miyashita, H. Mitsuhashi, K. Inagaki, S. Fujii, H. Sawada, T. Kuwabara, A. Minoda, Bioresource Technology Effective and selective recovery of gold and palladium ions from metal wastewater using a sulfothermophilic red alga , *Galdieria sulphuraria*, *Bioresour. Technol.* 211 (2016) 759–764.
- [32] M. Kaya, Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Manag.* 57 (2016) 64–90.
- [33] X. Yang, X. Li, K. Huang, Q. Wei, Z. Huang, J. Chen, Q. Xie, Solvent extraction of gold(I) from alkaline cyanide solutions by the cetylpyridinium bromide/tributylphosphate system, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1068–1072.
- [34] X.-P. Luo, Q. Yan, H.-Q. Peng, Solvent extraction of gold from polysulfide solution, *Hydrometallurgy.* 82 (2006) 144–149.
- [35] K.F. Lam, C.M. Fong, K.L. Yeung, G. Mckay, Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 185–195.

- [36] H. Koyanaka, K. Takeuchi, C.K. Loong, Gold recovery from parts-per-trillion-level aqueous solutions by a nanostructured Mn₂O₃ adsorbent, *Sep. Purif. Technol.* 43 (2005) 9–15.
- [37] R. Navarro, I. Saucedo, M.A. Lira, E. Guibal, Gold(III) recovery from HCl solutions using amberlite XAD-7 impregnated with an ionic liquid (cyphos IL-101), *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1950–1962.
- [38] M. Piłśniak, A.W. Trochimczuk, W. Apostoluk, The uptake of gold(I) from ammonia leaching solution by imidazole containing polymeric resins, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1099–1119.
- [39] P. Navarro, R. Alvarez, C. Vargas, F.J. Alguacil, On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal–thiosulphate solutions, *Miner. Eng.* 17 (2004) 825–831.
- [40] H.Y. Lee, S.G. Kim, J.K. Oh, Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al, and Fe powders from acid thiourea solutions, *Can. Metall. Q.* 36 (1997) 149–155.
- [41] B. Jung, Y. Park, J.W. An, S. Kim, T. Tran, M.J. Kim, Hydrometallurgy Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di- N-butyl ether (dibutyl carbitol), *Hydrometallurgy.* 95 (2009) 262–266.
- [42] V. Kogan, Process for the recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical technique, International Patent, WO/2006/013568 (C22B 11/ 00), W. I. P. Organization, 2006.
- [43] X. Song, M. Ye, X. Tang, C. Wang, Ionic liquids dispersive liquid – liquid microextraction and HPLC-atomic fluorescence spectrometric determination of mercury species in environmental waters, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 414–420.
- [44] M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons, *Quim. Nova.* 29 (2006) 1332–1339.
- [45] M.W. Beijerinck, Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke, *Cent. Bakteriöl.* 2 (1896) 627–698.

- [46] P.R. Patrício, A.B. Mageste, L.R. Lemos, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts + H₂O and PPO + organic salts + H₂O aqueous two-phase systems, *Fluid Phase Equilib.* 305 (2011) 1–8.
- [47] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64 – salt interaction and Othmer – Tobias , NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 9–15.
- [48] G.D.Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, L.Teixeira, V.M.de Andrade, Liquid - Liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64 , poly (ethylene oxide- b -propylene oxide- b -ethylene oxide), with sulfate salts from (278 . 15 to 298 . 15) K, *J. Chem. Eng.* 54 (2009) 1894–1898.
- [49] P.R. Patrício, A.C.G. Veloso, R.M.M. de Carvalho, J.C. Quintão, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Liquid-liquid equilibrium of the ternary ammonium salt + poly(propylene glycol) + water system, *Fluid Phase Equilib.* 442 (2017) 96–103.
- [50] I.J.B. Santos, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Phase diagram, densities, and the refractive index of new aqueous two-phase system formed by PEO1500 + Thiosulfate + H₂O at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 57 (2012) 274–279.
- [51] Z. Zhao, Q. Li, X. Ji, R. Dimova, R. Lipowsky, Y. Liu, Molar mass fractionation in aqueous two-phase polymer solutions of dextran and poly (ethylene glycol), *J. Chromatogr. A.* 1452 (2016) 107–115.
- [52] A. Eliassi, H. Modarress, Water activities in binary and ternary aqueous systems of poly(ethylene glycol), poly(propylene glycol) and dextran, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 1487–1492.
- [53] D. de Araujo Sampaio, F.H.B. Sosa, A.D. Martins, L.I. Mafra, C.I. Yamamoto, M.O. de Souza, F. de Castilhos, M.R. Mafra, Assessment of sodium salt anions (SO₄²⁻ and NO₃⁻) influence on caffeine partitioning in polyethylene glycol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate based ATPS, *J. Solution Chem.* 45 (2016) 1857–1878.

- [54] T. Mourão, A.F.M. Cláudio, I. Boal-Palheiros, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Evaluation of the impact of phosphate salts on the formation of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 398–405.
- [55] T.E. Sintra, R. Cruz, S.P.M. Ventura, J.A.P. Coutinho, Phase diagrams of ionic liquids-based aqueous biphasic systems as a platform for extraction processes, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 206–213.
- [56] L.H.M. da Silva, W. Loh, Aqueous two-phase systems: fundamentals and applications for partitioning/purification of proteins, *Quim. Nova.* 29 (2006) 1345–1351.
- [57] L.H.M. da Silva, W. Loh, Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran), *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 10069–10073.
- [58] P.R. Patrício, Mecanismo de partição e quantificação de espécies de cromo usando sistema aquoso bifásico, (2016) 1–50.
- [59] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, P.R. Patrício, J.S.R. 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.
- [60] P.R. Patrício, R.C. Cunha, S.J.R. Vargas, Y.L. Coelho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Chromium speciation using aqueous biphasic systems : Development and mechanistic aspects, *Sep. Purif. Technol.* 158 (2016) 144–154.
- [61] P.-Å. Albertsson, Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two-Phase Systems, *Adv. Protein Chem.* 24 (1970) 309–341.
- [62] S. Shahriari, V. Taghikhani, M. Vossoughi, A.A. Safe, I. Alemzadeh, G.R. Pazuki, Fluid Phase Equilibria Measurement of partition coefficients of amylase and amyloglucosidase enzymes in aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycol) and $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$ at different temperatures, *Fluid Phase Equilib.* 292 (2010) 80–86.

- [63] J.A. Asenjo, B.A. Andrews, Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications, *J. Chromatogr. A*. 1238 (2012) 1–10.
- [64] M.M. Pereira, S.N. Pedro, M. V. Quental, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Enhanced extraction of bovine serum albumin with aqueous biphasic systems of phosphonium- and ammonium-based ionic liquids, *J. Biotechnol.* 206 (2015) 17–25.
- [65] J. Benavides, O. Aguilar, B.. Lapidco-Encinas, M. Rito-Palomares, Extraction and Purification of Bioproducts and Nanoparticles using Aqueous Two-Phase Systems Strategies, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 838–845.
- [66] A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 128 (2014) 58–66.
- [67] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Liquid – liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, 62 (2008) 687–693.
- [68] V.Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni – Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, 193 (2009) 908–913.
- [69] P.R.Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction : A green chemistry approach, 193 (2011) 311–318.
- [70] R.C. da Cunha, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green recovery of mercury from domestic and industrial waste, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 417–424.
- [71] L.R. Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 107–113.

- [72] S. Leite, P. Luis, G. Carvalho, L.R.Lemos, A.B.Mageste, G.D.Rodrigues, Hydrometallurgy Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems, Hydrometallurgy. 169 (2017) 245–252.
- [73] W. de Oliveira, G.D.Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, Chem. Eng. J. 322 (2017) 346–352.
- [74] T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov, Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer, Mikrochim. Acta. 84 (1984) 449–458.
- [75] J.P. Martins, Diagramas de sistemas ternários formados por polímero ou copolímero tribloco , sal e água, e partição de proteínas do soro do leite, (2010) 18.
- [76] L.R. Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Copper recovery from ore by liquid – liquid extraction using aqueous two-phase system, J. Hazard. Mater. 237–238 (2012) 209–214.
- [77] G.D.Rodrigues, L.R. Lemos, L.H.M.da Silva, M.C.H.da Silva, Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt , nickel and cadmium, J. Chromatogr. A. 1279 (2013) 13–19.
- [78] A.C.G. Veloso, P.R. Patrício, J.C. Quintão, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed by L35 triblock copolymer + organic and inorganic ammonium electrolytes + water at 298.2 and 313.2 K, Fluid Phase Equilib. 469 (2018) 26–32.
- [79] R.C. Cunha, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas, L. Henrique, M.C. Hespanhol, Green recovery of mercury from domestic and industrial waste, 304 (2016) 417–424.
- [80] R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer, J. Zhang, S.T. Griffin, Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data, J. Chromatogr. B. 680 (1996) 221–229.

- [81] D. Fontana, G. Ricci, Poly (ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems : effect of temperature on phase equilibria and on partitioning of 1 , 10-phenanthroline – copper (II) sulphate complex, 743 (2000) 231–234.
- [82] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems, Sep. Purif. Technol. 118 (2013) 209–216.
- [83] M. Smolik, A.J. Kolon, M. Poranski, Extraction of zirconium and hafnium in polyethylene glycol - based aqueous biphasic system, Sep. Sci. Technol. 42 (2007) 37–41.
- [84] L.H. Santos, P.L.G. Carvalho, G.D. Rodrigues, M.B. Mansur, Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS), Hydrometallurgy. 156 (2015) 259–263.
- [85] G.D.Rodrigues, L.R.Lemos, L.H.M.da Silva, M.C.H.da Silva, Monosegmented flow analysis exploiting aqueous two-phase systems for the determination of cobalt, 28 (2012).
- [86] M.F.B. Mota, E.M. Gama, G.D. Rodrigues, Optimization and validation of an environmentally friendly method for zinc determination in new and used lubricating oil samples, Anal. M. (2016) 8435–8442.
- [87] 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.
- [88] A. Hamta, M.R. Dehghani, Application of polyethylene glycol based aqueous two-phase systems for extraction of heavy metals, J. Mol. Liq. 231 (2017) 20–24.
- [89] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system, Sep. Purif. Technol. 80 (2011) 620–625.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O trabalho proposto teve como objetivo a obtenção de novos sistemas aquosos bifásicos formados por macromolécula + eletrólito + água além de desenvolver um método de recuperação de ouro a partir de fontes secundárias empregando SAB.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter sistemas aquosos bifásicos formados pelas macromoléculas L64, F68 e PEO1500 com os sais de tiocianato (NaSCN, KSCN e NH₄SCN) e água à 25°C.
- Investigar a influência da macromolécula e do cátion na formação dos SAB.
- Investigar o comportamento de extração de ouro em diferentes sistemas aquosos bifásicos constituídos por macromolécula e eletrólito na ausência de extratante e em pH = 1,00 (valor utilizado para simular uma abertura ácida).
- Analisar a influência das variáveis do SAB sobre a extração de ouro: tipo de ânion formador do SAB, tipo de cátion formador do SAB e tipo de macromolécula formadora do SAB.
- Avaliar a recuperação de ouro em amostra de processadores utilizando a melhor condição experimental desenvolvida.

CAPÍTULO 2

DIAGRAMA DE FASES, DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (F68, L64 OU PEO1500) + (TIOCIANATO DE AMÔNIO, SÓDIO OU POTÁSSIO) + ÁGUA: EFEITO DO CÁTION E NATUREZA DA MACROMOLÉCULA

Highlights

- Sistema aquoso bifásico constituído por eletrólito, copolímero e água.
- Sistema aquoso bifásico constituído por ambas fases com altas concentrações de sal.
- Inversão de fases do sistema aquoso bifásico pela presença de tiocianato de amônio.

RESUMO

Sistema aquoso bifásico (SAB) tem se destacado em relação à extração líquido-líquido convencional. Os SAB mais usados para este fim são formados por macromolécula e sal, principalmente por poli(óxido) de etileno (PEO). Entretanto, os SAB formados por PEO apresentam a limitação de serem aplicados em processos de separação apenas de compostos hidrofílicos. Uma possível solução para esta limitação é o uso de SAB formado por copolímero tribloco, que por ser mais hidrofóbico, possibilita a extração de solutos hidrofóbicos. Associado a isto, SAB formado por sais de tiocianato possibilitará a ampliação da aplicação de SAB para extração de metais, pois o tiocianato forma complexos estáveis com alguns metais, não sendo necessário a adição de um extrante ao meio. Assim, no presente trabalho, foram obtidos dados de equilíbrio de diagramas de fase de macromolécula (PEO1500, L64 ou F68) + sais de tiocianato (potássio, sódio ou amônio) + água a 25,0 °C. A influência da natureza dos cátions sobre a formação de SAB foi avaliada e seguiu a ordem $K^+ > Na^+ > NH_4^+$. Logo, sistemas constituídos por potássio apresentaram maior região bifásica que os demais. A capacidade das diferentes macromoléculas para induzir a formação de SAB também foi estudada e seguiu a ordem $L64 > F68 > PEO1500$. A densidade

e o índice de refração para os sistemas formados por L64 e F68 foram obtidos. Os SAB constituídos por esses copolímeros e NH_4SCN invertem fase, ou seja, a fase superior é rica em sal e a fase inferior é rica em macromolécula. O trabalho apresentado amplia o número de dados de diagramas de fases líquido-líquido além de demonstrar a possibilidade da obtenção de sistemas constituídos por sais tipicamente utilizados na complexação de metais, propiciando a compreensão da extração desses analitos em SAB.

Palavras-chave: sistema aquoso bifásico; copolímero tribloco; sal de tiocianato; densidade; índice de refração.

2.1. INTRODUÇÃO

Sistemas aquosos bifásicos (SAB) foram relatados pela primeira vez por Beijernick [1] em 1896 e nas últimas décadas se tornaram uma importante tecnologia para separação e purificação de diversos compostos como aminofenóis [2], biomoléculas [3–5], nanopartículas [6], corantes [7] e íons metálicos [8–14], pois oferecem muitas vantagens, como alta eficiência de extração, baixo consumo de energia, uso de compostos biocompatíveis e ausência de solventes orgânicos voláteis [15].

O SAB pode ser formado a partir de uma mistura de soluções aquosas constituídas por macromolécula-macromolécula [16], sal-macromolécula [17–19], macromolécula-líquido iônico [20] e sal-líquido iônico [21], em certas condições de temperatura, pressão e concentração. O sistema resultante é composto por duas fases, sendo cada uma delas enriquecida por um dos componentes e ambas formadas majoritariamente por água.

Os sistemas mais usados e reportados na literatura são formados por macromolécula e sal, mais precisamente por poli(óxido) de etileno (PEO) [22–28] e sais como: sulfatos [17], fosfatos [29], citratos [30] e tartaratos [28,30,31]. Os SAB constituídos por PEO são usados majoritariamente para a partição de compostos solúveis em água, uma vez que a distribuição seletiva de substâncias entre as fases em equilíbrio é consequência das interações estabelecidas entre os solutos e os constituintes formadores das fases. Portanto, as aplicações desses SAB para separação são limitadas apenas para compostos hidrofílicos.

Como alternativa a esta limitação, sistemas formados por copolímeros triblocos são excelentes opções para a extração de solutos hidrofóbicos. Este tipo de macromolécula, quando em solução aquosa e sob determinada temperatura e concentração, se agrega formando micelas. Estas micelas possuem uma coroa constituída por unidades hidrofílicas de PEO e o núcleo constituído por unidades hidrofóbicas de poli(óxido) de propileno (PPO) [8,32,33]. Assim, a presença de copolímero no SAB permite a extração de solutos hidrofílicos, mas também de hidrofóbicos. Entretanto, dados de equilíbrio líquido-líquido para SAB constituído por copolímero tribloco são escassos na literatura quando comparados com sistemas constituídos por

PEO (Tabela 2.1). Além disso, até onde se tem conhecimento, não há ainda trabalhos na literatura de dados de equilíbrio de diagrama de fases compostos por sais de tiocianato. Os sais de tiocianatos são estratégicos, pois complexam diferentes íons metálicos, possibilitando que tais íons possam ser separados usando SAB. Assim, a busca por dados de equilíbrio de SAB formados por macromoléculas e sais de tiocianato é importante, pois permitirá ampliar o número de analitos a serem extraídos/separados de diferentes matrizes.

O presente trabalho foi dedicado à obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido de SAB formado por macromolécula (PEO, F68 ou L64), sal de tiocianato (NaSCN, KSCN ou NH₄SCN) e água na temperatura de 25,0 °C. Também foram obtidos dados de densidade e índice de refração para ambas as fases dos sistemas formados por L64 e F68. A influência da hidrofobicidade da macromolécula e do cátion (NH₄⁺, Na⁺ e K⁺) sobre a formação do SAB foi avaliada.

Tipicamente, os SAB formados por macromolécula, sal e água caracterizam-se por apresentar uma fase superior rica em macromolécula e pobre em sal e uma fase inferior rica em sal e pobre em macromolécula [19,22,34–43]. Entretanto, o novo SAB aqui apresentado, formado (F68 ou L64) + NH₄SCN + água, inverte fase, ou seja, a fase superior é rica em sal e a fase inferior é rica em macromolécula. Esta inversão de fase é interessante para novas aplicações dos SAB pois a recuperação de alguns analitos para a fase rica em macromolécula seria favorecida pela ação da própria gravidade.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Materiais

O poli(óxido de etileno) de massa igual a 1500 g·mol⁻¹, HO(EO)₃₄H, denominado PEO1500, foi obtido da Synth (Brasil). Os copolímeros triblocos poli-(óxido de etileno)-poli-(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno): (EO)₇₆(PO)₃₀(EO)₇₆, denominado F68, de massa molar 8460 g·mol⁻¹ e (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃, denominado L64, de massa molar 2900 g·mol⁻¹ foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA).

Tabela 2.1. Sistemas aquosos bifásicos constituídos por copolímero tribloco + sal + H₂O reportados na literatura.

SAB reportado literatura	Referência
L35+ K ₂ HPO ₄ + H ₂ O	[44]
L35+ K ₂ HPO ₄ + KOH + H ₂ O	[44]
F68+ K ₂ HPO ₄ + H ₂ O	[44]
L64 + ZnSO ₄ + H ₂ O	[17]
L64 + MgSO ₄ + H ₂ O	[17]
L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	[17]
L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	[17]
F68 + ZnSO ₄ + H ₂ O	[45]
F68 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	[45]
F68 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	[45]
F68 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	[45]
F68 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	[42]
F68 + (NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	[42]
F68 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O	[42]
F68 + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	[42]
F68 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ + H ₂ O	[42]
L35 + KOH + H ₂ O	[43]
L35 + NaOH + H ₂ O	[43]
L35 + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	[18]
L35 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ + H ₂ O	[18]
L35 + Na(CH ₃ COO) + H ₂ O	[18]
L35 + (NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	[18]
L35 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	[18]
L35 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	[46]
L35 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	[46]
L35 + NaHSO ₃ + H ₂ O	[46]
L64+(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	[37]
L64+ Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ + H ₂ O	[37]
L64+ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	[37]
L64+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	[37]
L35+ NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	[36]
L35 + (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	[36]
L35 + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + H ₂ O,	[36]
L35 + NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂ + H ₂ O	[36]
L31+ (NH ₄) ₂ SO ₄ +H ₂ O	[47]
L31+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	[47]
L31+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O	[47]
L31+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O	[47]
(L61 ou L35)+ K ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O	[48]
(L61 ou L35)+ K ₂ CO ₃ +H ₂ O	[48]

Os sais tiocianato de sódio (98,0 %), tiocianato de potássio (98,0 %), tiocianato de amônio (97,5 %), sulfato de amônio e ferro (III) (100 %) e o ácido nítrico (65,0 %) foram obtidos da Vetec Química Fina (Brasil). O nitrato de prata (99,9 %) foi adquirido da Impex Química (Espanha).

Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados como recebidos sem purificação adicional. Foi usada água deionizada (Millipore Corp., Massachusetts, EUA) no preparo de todas as soluções.

2.2.2. Preparo do sistema aquoso bifásico

Em um tubo, com o auxílio de uma balança analítica (modelo AY-220, Shimadzu, Brasil, incerteza = $\pm 0,0001$ g), foi adicionada uma massa conhecida de macromolécula, sal de tiocianato e água, para formar 40,00 g de SAB com a composição global descrita nas Tabelas 2.1 a 2.3. O tubo foi agitado até turbidez e mantido em banho (modelo MQBTC 99-20, Microquímica, Brasil com uma incerteza de $\pm 0,1$ °C) à 25,0 °C por 72 h. Alíquotas de cada fase foram coletadas com uma seringa para determinação da concentração dos componentes.

2.2.3. Análise quantitativa das fases

A concentração de tiocianato em cada uma das fases de cada SAB foi determinada por titulometria de precipitação descrita na literatura como método de Volhard [49]. Para isso, foi adicionado em um erlenmeyer 10,00 mL de uma solução de nitrato de prata $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizada, 2,5 mL de ácido nítrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,50 mL de solução do indicador Fe^{3+} . A bureta foi preenchida adequadamente com a fase rica em macromolécula ou com a fase rica em sal, previamente diluída de 20 vezes.

A quantificação da água foi determinada via gravimetria. Para isso, pesou-se cerca de 2,000 g de cada fase, de cada SAB, em um tubo de headspace e deixou-o em estufa (DeLeo) à 120,0 °C até que a massa permanecesse constante. Posteriormente, a porcentagem mássica de água contida no sistema foi calculada pela Equação 2.1:

$$W_{\text{água}} = \frac{m_{\text{fase}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{fase}}} \times 100 \quad (2.1)$$

onde, m_{fase} é a massa inicial da fase e m_{seca} é a massa da fase após secagem.

O conteúdo de macromolécula foi determinado pela subtração da porcentagem mássica de água e sal a partir da porcentagem mássica total ($W_{\text{mac}} = W_{\text{tot}} - W_{\text{s}} - W_{\text{água}}$), onde W_{mac} é a porcentagem mássica da macromolécula, W_{tot} é a porcentagem mássica total e igual a 100,0, W_{s} é a porcentagem mássica de sal e $W_{\text{água}}$ é a porcentagem mássica de água. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

2.2.4. Determinação da densidade e índice de refração

As medições de densidade foram realizadas para cada fase do SAB usando um densímetro (Anton Par, modelo DMA 5000 M, Áustria com uma incerteza de $\pm 0,001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). O densímetro foi calibrado com ar e com água deionizada a 25,0 °C.

O índice de refração de cada solução foi determinado utilizando um refratômetro (Analytic Jena AG Abbe, modelo 09-2001, Alemanha com uma incerteza de $\pm 0,0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Todas as medidas de densidade e índice de refração foram realizadas em triplicata a 25,0 °C.

Tabela 2.2. Massa necessária para formação do SAB L64 (m_{L64}) + XSCN (m_S) + água (m_w) à 25 °C.

L64 + NaSCN + H ₂ O					L64 + KSCN + H ₂ O					L64 + NH ₄ SCN + H ₂ O				
Concentração global / % (m/m)		Massa pesada / g			Concentração global / % (m/m)		Massa pesada / g			Concentração global / % (m/m)		Massa pesada / g		
L64	NaSCN	m_{L64}	m_S	m_w	L64	KSCN	m_{L64}	m_S	m_w	L64	NH ₄ SCN	m_{L64}	m_S	m_w
23,86	23,74	9,544	9,690	20,77	21,86	22,66	8,744	9,249	22,01	21,54	24,94	8,616	10,23	21,15
24,84	23,94	9,936	9,771	20,29	23,86	23,16	9,544	9,453	21,00	23,20	25,07	9,280	10,28	20,43
25,56	24,14	10,22	9,853	19,92	25,86	23,64	10,34	9,649	20,01	24,79	25,21	9,920	10,34	19,74
26,13	24,33	10,45	9,931	19,62	27,89	24,14	11,16	9,853	18,99	26,47	25,40	10,59	10,42	18,99
27,55	24,72	11,02	10,09	18,89	29,85	24,64	11,94	10,06	18,00	28,13	25,54	11,25	10,48	18,27
					31,86	25,13	12,74	10,26	17,00	29,79	25,67	11,92	10,53	17,55

Tabela 2.3. Massa necessária para formação do SAB F68 (m_{F68}) + XSCN (m_S) + água (m_w) à 25 °C.

F68 + NaSCN + H ₂ O					F68 + KSCN + H ₂ O					F68 + NH ₄ SCN + H ₂ O				
Concentração global / % (m/m)		Massa pesada / g			Concentração global / % (m/m)		Massa pesada / g			Concentração global / % (m/m)		Massa pesada / g		
F68	NaSCN	m_{F68}	m_S	m_w	F68	KSCN	m_{F68}	m_S	m_w	F68	NH ₄ SCN	m_{F68}	m_S	m_w
10,19	30,88	4,076	12,60	23,32	14,21	31,79	5,684	12,98	21,34	12,61	33,96	5,044	13,93	21,02
11,93	31,22	4,772	12,74	22,48	16,21	32,29	6,484	13,18	20,33	14,23	34,36	5,692	14,09	21,21
13,58	31,68	5,432	12,93	21,63	18,07	32,76	7,228	13,37	19,40	15,86	34,78	6,344	14,26	19,38
15,75	32,24	6,300	13,15	20,54	20,09	33,30	8,036	13,59	18,37	17,48	35,15	6,992	14,42	18,58
17,30	32,65	6,920	13,32	19,75	22,09	33,81	8,836	13,80	17,36	19,11	35,59	7,644	14,60	17,75

Tabela 2.4. Massa necessária para formação do SAB PEO1500 (m_{PEO}) + KSCN (m_S) + água (m_w) à 25 °C.

Concentração global / % (m/m)		Massa pesada /g		
%PEO	%KSCN	m_{PEO}	m_{KSCN}	m_w
17,72	42,78	7,088	17,46	15,45
20,39	43,42	8,156	17,72	14,12
22,57	43,98	9,028	17,95	13,02
24,56	44,59	9,824	18,20	11,97

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Composição do sistema aquoso bifásico

O SAB formado por macromolécula e sal sob condições termodinâmicas específicas de temperatura, composição e pressão [22] resulta, normalmente, em um sistema heterogêneo composto por uma fase rica em macromolécula (FRM), e a outra fase rica em sal (FRS) como exemplificado pela Figura 2.1, sendo ambas compostas tipicamente por água.

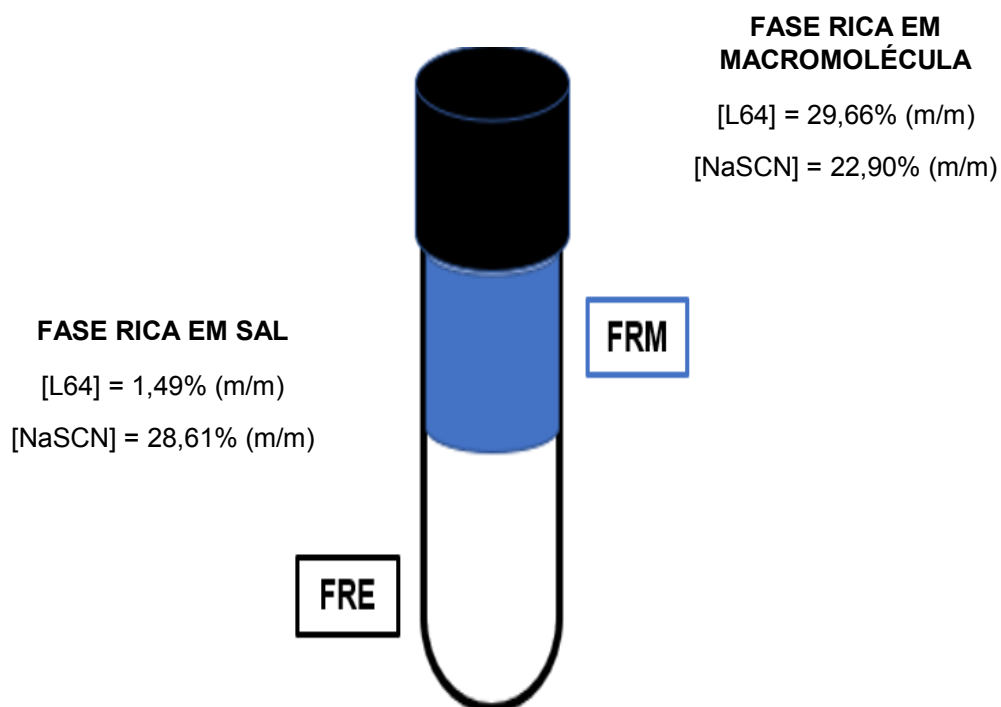


Figura 2.1. Composição do SAB formado por L64 + tiocianato de sódio + água a 25 °C.

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um indicador numérico da diferença de composição entre as duas fases em equilíbrio e pode ser calculado a partir dos valores de concentração dos componentes presentes em cada fase, como mostra a Equação 2.3:

$$CLA = [(C_M^{FRM} - C_M^{FRS})^2 + (C_S^{FRM} - C_S^{FRS})^2]^{1/2} \quad (2.2)$$

onde C_M^{FRM} e C_M^{FRS} são as concentrações da macromolécula, em % (m/m), na fase rica em macromolécula (FRM) e na fase rica em sal (FRS) respectivamente, e C_S^{FRM} e C_S^{FRS} são as concentrações de sal, em % (m/m), na FRM e na FRS.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido em porcentagem mássica (w) para os SAB formados por L64+NaSCN+H₂O, L64+KSCN+H₂O, L64+NH₄SCN+H₂O, F68+NaSCN+H₂O, F68+KSCN+H₂O, F68+NH₄SCN+H₂O e PEO1500 + KSCN+H₂O à 25,0 °C e os respectivos comprimentos das linhas de amarração (CLA) são apresentados nas Tabelas 2.5 - 2.11.

Tabela 2.5. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w_{L64}) + NaSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.

Global			Fase Superior (ou FRM)			Fase Inferior (ou FRS)			CLA / % (m/m)
100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	
23,86	23,74	52,40	29,66	22,90	47,44	1,49	28,61	69,90	28,74
24,84	23,94	51,22	31,06	22,89	46,05	0,38	29,88	69,74	31,47
25,56	24,14	50,30	32,44	22,83	44,73	0,05	30,83	69,12	33,36
26,13	24,33	49,54	33,80	22,76	43,44	0,05	31,78	68,17	34,93
27,55	24,72	47,73	37,02	22,43	40,55	0,08	31,44	68,48	38,02

Tabela 2.6. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w_{L64}) + KSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.

Global			Fase Superior (ou FRM)			Fase Inferior (ou FRS)			CLA /
100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	% (m/m)
21,86	22,66	55,48	29,74	21,95	48,31	1,89	27,13	70,98	28,36
23,86	23,16	52,98	33,35	21,97	44,68	0,05	29,61	70,34	34,17
25,86	23,64	50,50	36,33	22,26	41,41	0,05	31,02	68,93	37,32
27,89	24,14	47,97	38,53	22,67	38,80	0,05	32,39	67,56	39,69
29,85	24,64	45,51	40,39	23,09	36,52	0,05	34,37	65,58	41,89
31,86	25,13	43,01	42,03	23,62	34,35	0,05	35,54	64,41	43,64

Tabela 2.7. Dados de equilíbrio para o sistema L64 (w_{L64}) + NH₄SCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.

Global			Fase Superior (ou FRS)			Fase Inferior (ou FRM)			CLA /
100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_w	% (m/m)
21,54	24,94	53,52	4,77	27,68	67,54	24,20	23,91	51,89	19,79
23,20	25,07	51,73	3,51	28,71	67,78	26,36	24,34	49,30	23,26
24,79	25,21	50,00	2,76	29,22	68,02	28,49	24,69	46,82	26,13
26,47	25,40	48,13	1,88	30,17	67,95	30,34	25,00	44,65	28,93
28,13	25,54	46,33	1,56	30,69	67,75	31,50	25,55	42,95	30,38
29,79	25,67	44,54	1,27	31,54	67,19	33,26	25,73	41,01	32,51

Tabela 2.8. Dados de equilíbrio para o sistema F68 (w_{F68}) + NaSCN (w_S) + água (w_w) à 25°C.

Global			Fase Superior (ou FRM)			Fase Inferior (ou FRS)			CLA /
100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	% (m/m)
10,19	30,88	58,93	19,89	28,41	51,70	1,88	33,04	65,08	18,60
11,93	31,22	56,85	23,28	28,30	48,42	1,05	34,05	64,90	22,96
13,58	31,68	54,74	25,65	28,26	46,09	0,67	35,07	64,26	25,89
15,75	32,24	52,01	28,29	28,19	43,52	0,13	35,95	63,92	29,21
17,30	32,65	50,05	30,98	27,99	41,03	0,02	36,99	62,99	32,24

Tabela 2.9. Dados de equilíbrio para o sistema F68 (w_{F68}) + KSCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.

Global			Fase Superior (ou FRM)			Fase Inferior (ou FRS)			CLA /
100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_{F68}	% (m/m)
14,21	31,79	54,00	33,71	27,11	39,18	1,48	35,28	63,24	33,25
16,21	32,29	51,50	34,95	27,30	37,75	1,29	36,73	61,98	34,96
18,07	32,76	49,17	37,28	27,61	35,11	1,34	37,90	60,76	37,38
20,09	33,30	46,61	38,50	27,61	33,89	1,27	39,46	59,27	39,07
22,09	33,81	44,10	40,99	27,84	31,17	1,71	41,11	57,18	41,46

Tabela 2.10. Dados de equilíbrio para o sistema F68 (w_{F68}) + NH_4SCN (w_S) + água (w_w) à 25 °C.

Global			Fase Superior (ou FRS)			Fase Inferior (ou FRM)			CLA /
100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_w	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_{F68}	% (m/m)
12,61	33,96	53,43	0,63	37,83	61,54	18,55	32,00	49,45	18,84
14,23	34,36	51,41	0,02	38,98	61,00	21,51	32,04	46,45	22,58
15,86	34,78	49,36	0,02	39,79	60,19	24,05	32,09	43,86	25,23
17,48	35,15	47,37	0,02	40,95	59,03	25,37	32,31	42,32	26,78
19,11	35,59	45,30	0,02	42,08	57,90	27,43	32,41	40,16	29,07

Tabela 2.11. Dados de equilíbrio para o sistema PEO (w_{PEO}) + $KSCN$ (w_S) + água (w_w) à 25 °C.

Global			Fase Superior (ou FRM)			Fase Inferior (ou FRS)			CLA /
100 w_{PEO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PEO}	100 w_S	100 w_w	100 w_{PEO}	100 w_S	100 w_w	% (m/m)
17,72	42,78	39,50	43,38	36,17	20,45	0,40	47,27	52,33	44,39
20,39	43,42	36,19	47,08	35,50	17,42	0,22	49,44	50,34	48,89
22,57	43,98	33,45	51,02	35,08	13,90	0,27	51,43	48,30	53,32
24,56	44,59	30,85	53,35	34,85	11,80	0,34	52,96	46,70	56,02

A composição das fases também pode ser analisada através da inclinação das linhas de amarração (ILA). A ILA pode ser calculada de acordo com a Equação 2.4 [40]:

$$ILA = \frac{C_M^{FRM} - C_M^{FRS}}{C_S^{FRM} - C_S^{FRS}} \quad (2.3)$$

onde C_M^{FRM} e C_M^{FRS} são as concentrações da macromolécula, em % (m/m), na fase rica em macromolécula e na fase rica em sal, respectivamente, enquanto C_S^{FRM} e C_S^{FRS} são as concentrações do sal, em % (m/m), na FRM e na FRS.

Os valores de ILA para todos os SAB avaliados estão apresentados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12. Valores da ILA para os sistemas de macromolécula + sal + água à 25° C.

L64 + sal + água				F68 + sal + água			PEO + sal + água
LA	NH ₄ SCN	KSCN	NaSCN	NH ₄ SCN	KSCN	NaSCN	KSCN
1	-5,15	-5,38	-4,93	-3,07	-3,94	-3,89	-3,87
2	-5,23	-4,36	-4,39	-3,10	-3,57	-3,87	-3,36
3	-5,68	-4,14	-4,05	-3,12	-3,49	-3,67	-3,10
4	-5,50	-3,96	-3,74	-2,93	-3,14	-3,63	-2,93
5	-5,82	-3,58	-4,10	-2,83	-2,96	-3,44	
6	-5,51	-3,52					

De acordo com os resultados (Tabela 2.12), para todos os sistemas analisados, os valores da ILA diminuem com o aumento do CLA. Isso ocorre porque à medida que o CLA aumenta, a concentração de sal na FRS aumenta pronunciadamente, fazendo com que o termo contido no denominador da Equação 2.4 seja maior [19]. Além disso, no denominador, o termo C_S^{FRS} é sempre maior que o termo C_S^{FRM} assim, o valor do denominador é sempre negativo.

2.3.2. Efeito do cátion formador do SAB

As Figuras 2.2a e 2.2b apresentam os diagramas de fase dos SAB constituídos por (L64 ou F68) + sal de tiocianato + água à 25°C, respectivamente. O cátion formador do SAB influencia na posição da curva binodal. Quanto mais próxima a curva binodal está da origem, menor será a quantidade de sal necessária para a formação de SAB sob a mesma concentração de macromolécula [36]. O sistema de (L64 ou F68) + KSCN + H₂O apresenta uma área bifásica maior em comparação ao sistema (L64 ou F68) + NaSCN + H₂O. Segundo o efeito do pseudopolicátion esse comportamento está associado à interação dos cátions com os grupos EO da macromolécula. Uma quantidade maior de íons sódio é requerido para saturar energeticamente a cadeia polimérica. Essas interações devem ser entendidas levando-se em consideração as repulsões íon-íon entre os cátions e o número de interações íon-segmento [17,41,45].

Entretanto, era esperado que quanto maior fosse o raio do cátion ($\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$) maior seria a região bifásica do SAB, porém, isto não ocorreu. Esse resultado pode ser explicado pelo fato do íon amônio ser mais cosmotrópico que os demais ou seja, ser fortemente hidratado.

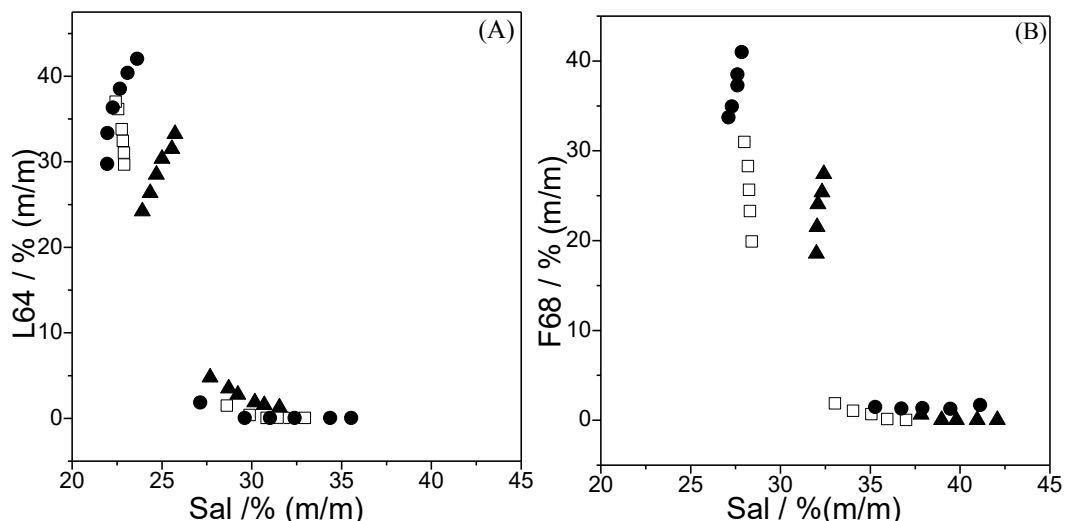


Figura 2.2. Influência do cátion sobre a região bifásica do SAB formado por: (A) L64 + sal de tiocianato + água e (B) F68 + sal de tiocianato + água à 25°C. (●) KSCN; (□) NaSCN e (▲) NH_4SCN .

Os sistemas (L64 ou F68) + NH_4SCN + H_2O apresentam uma área bifásica menor quando comparada aos SAB constituídos por potássio e sódio. Além disso, os SAB (L64 ou F68) + NH_4SCN + H_2O são atípicos sendo a fase superior (FS) rica em sal e a fase inferior (FI) rica em macromolécula. Tipicamente, os SAB relatados na literatura, constituídos por macromolécula + sal + H_2O , possuem uma FS rica em macromolécula e uma FI rica em sal [17,18,30,36,38–41,43,44]. Outra característica interessante do SAB (L64 ou F68) + NH_4SCN + H_2O e dos demais levantados é que ambas as fases apresentam uma quantidade alta de sal, indicando uma forte interação macromolécula-sal.

2.3.3. Efeito da macromolécula formadora do SAB

A Figura 2.3 mostra os diagramas de fase dos SAB formados por (PEO1500, L64 ou F68) + KSCN + H_2O à 25°C.

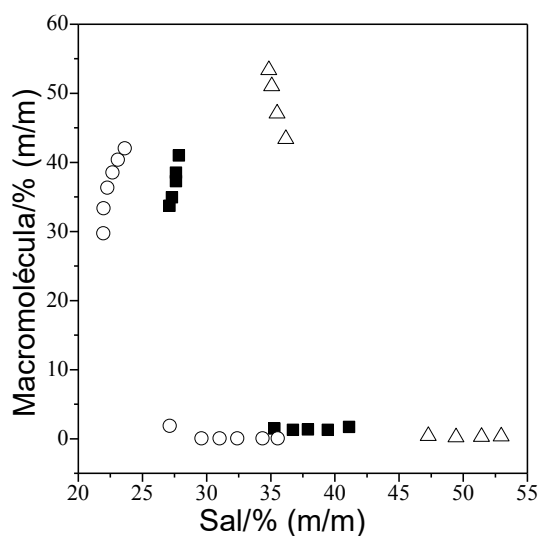


Figura 2.3. Influência da hidrofobicidade da macromolécula no diagrama de fases do SAB formado por macromolécula + KSCN + H₂O á 25°C. (○) L64; (■) F68 e (Δ) PEO1500.

Ao comparar duas macromoléculas com massas moleculares menores (PEO com massa média de 1500 g·mol⁻¹ e o L64 com massa média de 2900 g·mol⁻¹) observa-se pela Figura 2.3 que o SAB contendo PEO1500 apresentou região bifásica muito menor quando comparado ao SAB formado por L64. Ao comparar a estrutura do PEO (Figura 2.4a) com a estrutura de um copolímero tribloco (Figura 2.4b) percebe-se que o PEO1500 possui apenas grupos de óxido de etileno (EO) apresentando uma maior hidrofiliicidade. Entretanto, o copolímero L64 é formado por dois blocos de grupamento EO e um bloco de grupamento PO. A presença do grupamento PO faz com que o copolímero tenha um caráter mais hidrofóbico.

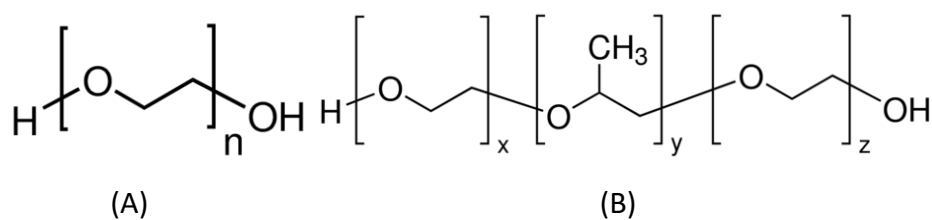


Figura 2.4. Representação da estrutura de: (A) PEO e (B) L64 ou F68.

O efeito da hidrofobicidade sobre a formação de um SAB pode ser explicado considerando a solubilidade da macromolécula uma vez que esta aumenta na seguinte ordem: L64 < PEO1500. As interações macromolécula-água e macromolécula-sal serão menores quando a macromolécula for menos solúvel. Nesta situação, uma maior quantidade de água no sistema formado por copolímero será liberada no seio da solução, aumentando as interações água-sal. Essas moléculas de água se organizarão de forma a solvatar o sal levando a uma maior perda entrópica do sistema e, conseqüentemente, a $\Delta_{\text{mis}}G$ tenderá a aumentar. Para minimizar o aumento da $\Delta_{\text{mis}}G$ o sistema se separa em duas fases. Desta forma, quanto maior a hidrofobicidade da macromolécula mais ela favorecerá o processo de separação de fases em concentrações menores de componentes [19].

Ao comparar o efeito da massa molar da macromolécula (PEO 1500 e o F68 com massa média de $8460 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) observa-se que o F68 apresenta uma maior região bifásica. O aumento da massa molar provoca um aumento na hidrofobicidade e implica em uma baixa entropia de mistura da solução em virtude de um menor número de distribuições espaciais da macromolécula na solução [19], favorecendo a separação de fases.

2.3.4. Densidade e índice de refração das fases do SAB

Devido ao comportamento de inversão de fases dos SAB constituídos por L64 e F68, ou seja, a FRM é a FI e a FRS é a FS, são reportados os valores de densidade e índice de refração dessas fases nas Tabelas 2.13 - 2.18. A magnitude dessas propriedades termodinâmicas intensivas é diferente entre as fases em equilíbrio e aumenta em ambas as fases quando o valor do CLA aumenta [30].

Tabela 2.13. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB L64 + NaSCN + H₂O à 25°C.

CLA / % (m/m)	FRM		FRS	
	ρ / kg m ⁻³	n_D	ρ / kg m ⁻³	n_D
28,74	1147,902±0,001	1,4361	1159,605±0,000	1,4049
31,47	1150,107±0,002	1,4379	1164,626±0,001	1,4068
33,36	1152,384±0,002	1,4403	1168,557±0,001	1,4085
34,93	1154,933±0,001	1,4431	1172,598±0,001	1,4091
38,02	1157,776±0,000	1,4465	1177,864±0,000	1,4129

Tabela 2.14. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB L64 + KSCN + H₂O à 25°C.

CLA / % (m/m)	FRM		FRS	
	ρ / kg m ⁻³	n_D	ρ / kg m ⁻³	n_D
28,36	1140,137±0,001	1,4281	1146,324±0,000	1,3901
34,17	1145,384±0,002	1,4329	1156,887±0,001	1,3931
37,32	1149,145±0,001	1,4379	1165,346±0,000	1,3961
39,69	1152,866±0,003	1,4410	1173,461±0,000	1,3979
41,89	1157,719±0,002	1,4485	1184,960±0,000	1,4029
43,64	1160,962±0,002	1,4537	1193,402±0,001	1,4061

Tabela 2.15. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB L64 + NH₄SCN + H₂O à 25°C.

CLA / % (m/m)	FRM		FRS	
	ρ / kg m ⁻³	n_D	ρ / kg m ⁻³	n_D
19,79	1080,240±0,001	1,4362	1064,429±0,001	1,4071
23,26	1082,676±0,001	1,4401	1066,364±0,001	1,4089
26,13	1084,094±0,001	1,4429	1067,979±0,000	1,4111
28,93	1086,163±0,001	1,4450	1069,724±0,000	1,4129
30,38	1087,559±0,001	1,4481	1071,523±0,001	1,4149
32,51	1089,110±0,002	1,4501	1073,449±0,001	1,4169

Tabela 2.16. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB F68 + NaSCN + H₂O à 25°C.

CLA / % (m/m)	FRM		FRS	
	ρ / kg m ⁻³	n_D	ρ / kg m ⁻³	n_D
18,60	1183,525±0,049	1,4300	1185,892±0,052	1,4151
22,96	1187,286±0,002	1,4351	1191,304±0,007	1,4166
25,89	1191,050±0,010	1,4401	1196,710±0,005	1,4183

Tabela 2.17. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB F68 + KSCN + H₂O à 25°C.

CLA / % (m/m)	FRM		FRS	
	ρ / kg m ⁻³	n_D	ρ / kg m ⁻³	n_D
33,25	1190,183±0,005	1,4367	1197,564±0,205	1,4068
34,96	1193,931±0,016	1,4401	1205,014±0,027	1,4085
37,38	1198,245±0,006	1,4464	1213,672±0,075	1,4111
39,07	1202,156±0,007	1,4488	1221,939±0,064	1,4150
41,46	1206,961±0,004	1,4512	1232,424±0,260	1,4195

Tabela 2.18. Valores observados de densidade (ρ) e índice de refração (n_D) da FRM e da FRS do SAB F68 + NH₄SCN + H₂O à 25°C.

CLA / % (m/m)	FRM		FRS	
	ρ / kg m ⁻³	n_D	ρ / kg m ⁻³	n_D
18,84	1099,062±0,016	1,4435	1087,522±0,068	1,4250
22,58	1103,142±0,004	1,4485	1089,608±0,014	1,4327
25,23	1104,675±0,022	1,4511	1090,966±0,004	1,4346
26,78	1109,004±0,003	1,4550	1093,890±0,006	1,4372
29,07	1110,731±0,003	1,4570	1095,379±0,037	1,4398

Em todos os sistemas o aumento do valor do CLA promove um aumento tanto do índice de refração como da densidade. Isto ocorre porque essas propriedades dependem da concentração total dos componentes nas

fases (concentração de sal, macromolécula e água), que aumenta à medida que o CLA aumenta [22].

As Figuras 2.5a e 2.5b mostram a relação entre o índice de refração e o CLA para ambas as fases dos SAB (L64 e F68) + sal de tiocianato + H₂O, respectivamente.

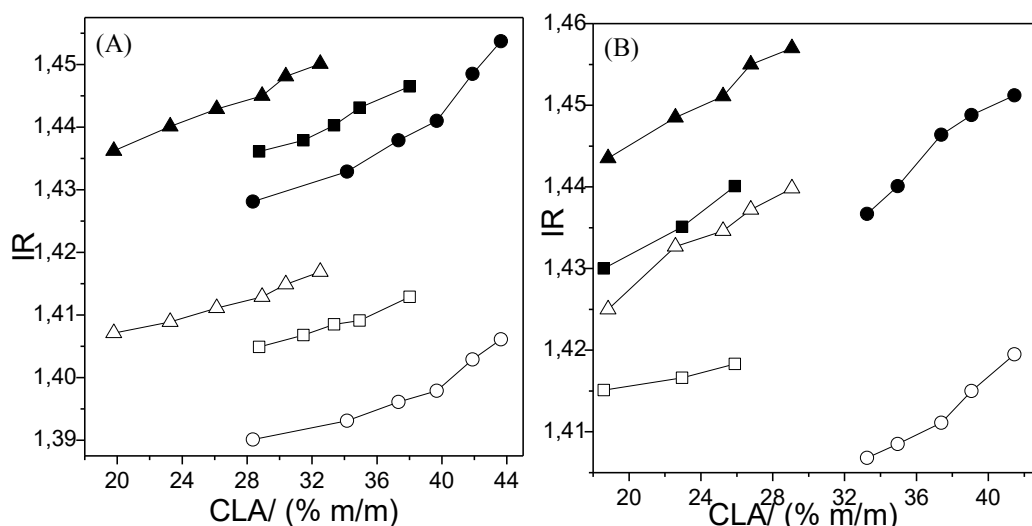


Figura 2.5. Índice de refração (IR) das fases dos SAB (A) L64 e (B) F68 + sal de tiocianato + H₂O em função do CLA. (●,○) KSCN; (■,□) NaSCN ou (▲,△) NH₄SCN. Símbolo fechado e aberto IR da fase rica em macromolécula e da fase rica em sal, respectivamente.

O índice de refração (Fig.2.5) aumenta à medida que o CLA aumenta, mostrando que a propagação da luz torna-se mais difícil com o aumento da concentração dos componentes do sistema [30]. Além disso, o índice de refração é maior na FRM que na FRS. Isto ocorre porque uma maior concentração de macromolécula irá configurar uma maior refração da luz se comparada à concentração de sal. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Rengifo et al. nos SAB formados por PEO + sais orgânicos + água [30] e por Santos et al. nos SAB formados por PEO1500 + tiosulfato + H₂O [40].

As Figuras 2.6a e 2.6b, por sua vez, mostram a relação entre a densidade e o CLA para ambas as fases dos SAB (L64 e F68) + sal de tiocianato + H₂O, respectivamente.

A Figura 2.6 mostra que a densidade das fases aumenta à medida que

o CLA aumenta para todos os SAB. Os SAB contendo KSCN e NaSCN apresentam maiores valores de densidade para a FRS em relação aos valores da FRM, mostrando uma maior dependência da densidade pela concentração de sal. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Rengifo et al. nos sistemas formados por PEO + sais orgânicos + água [30].

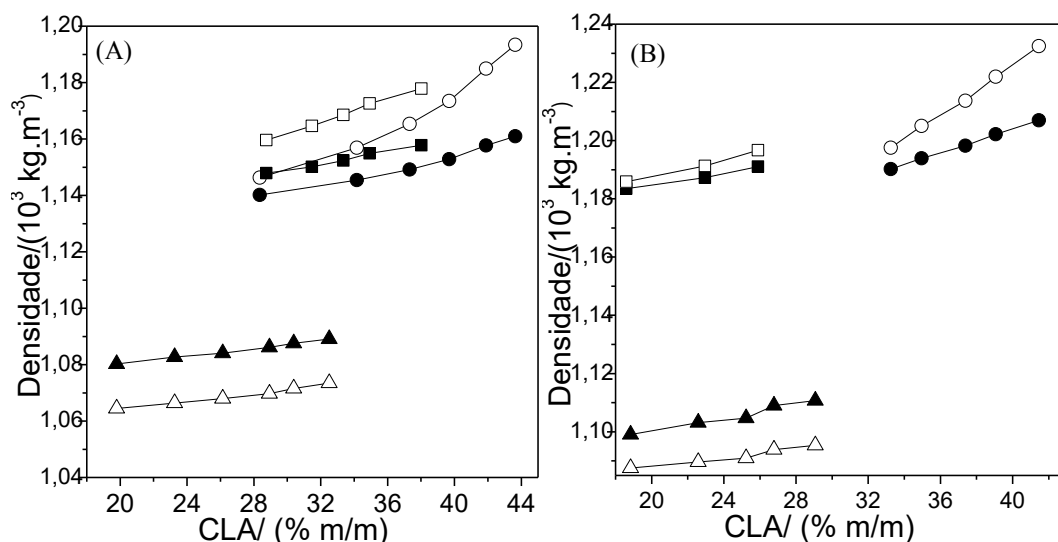


Figura 2.6. Densidade das fases dos SAB (A) L64 e (B) F68 + sal de tiocianato + H₂O em função do CLA. (●,○) KSCN; (■,□) NaSCN ou (▲,Δ) NH₄SCN. Símbolo fechado e aberto IR da fase rica em macromolécula e da fase rica em sal, respectivamente.

Entretanto, para os SAB contendo NH₄SCN a FRM apresenta maior valor de densidade que a FRS. Isso ocorre porque, neste caso, tanto a FRM quando a FRS possuem uma concentração muito alta e próxima de sal e, como a FRM é também a que apresenta uma quantidade elevada de copolímero sua densidade é maior.

2.4. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram obtidos novos dados de equilíbrio para os SAB L64+NaSCN+H₂O, L64+KSCN+H₂O, L64+NH₄SCN+H₂O, F68+NaSCN+H₂O, F68+KSCN+H₂O, F68+NH₄SCN+H₂O e PEO1500+KSCN+H₂O na temperatura de 25,0°C e em diferentes valores de CLA.

Observou-se que tanto o cátion formador do sistema quanto a macromolécula apresentaram acentuada influência na formação da região bifásica.

O cátion apresentou a seguinte preferência para separação de fases: $K^+ > Na^+ > NH_4^+$. Este comportamento está associado à interação do cátion com a macromolécula.

A hidrofobicidade da macromolécula resultou em uma maior região bifásica na ordem L64 > F68 > PEO1500. Verificou-se que quanto maior a hidrofobicidade da macromolécula mais favorável é o processo de separação de fases em concentrações menores de componentes.

Para todos os SAB estudados o aumento do valor do CLA promoveu um aumento tanto no índice de refração quanto na densidade, uma vez que, essas propriedades dependem da concentração total dos componentes nas fases (concentração de sal, macromolécula e água).

Os resultados aqui apresentados ampliam o número de dados da literatura para diagramas de fases formados por macromolécula + sal + água, além de demonstrar a possibilidade da obtenção de SAB constituídos por sais tipicamente usados na complexação de metais, como tiocianatos. Estes novos SAB contribuirão para melhor compreensão da partição de solutos em SAB, bem como no aumento das aplicações do SAB para extração e/ou purificação.

2.5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] M.W. Beijerinck, Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke, Cent. Bakteriol. 2 (1896) 627–698.
- [2] G.D. Rodrigues, L.R. Lemos, P.R. Patrício, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 292–298.
- [3] S. Shahriari, V. Taghikhani, M. Vossoughi, A.A.S. Kordi, I. Alemzadeh, G.R. Pazuki, Measurement of partition coefficients of β -amylase and amyloglucosidase enzymes in aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycol) and Na_2SO_4 / KH_2PO_4 at different temperatures, Fluid Phase Equilib. 292 (2010) 80–86.
- [4] J.A. Asenjo, B.A. Andrews, Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications, J. Chromatogr. A. 1238 (2012) 1–10.
- [5] M.M. Pereira, S.N. Pedro, M. V. Quental, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Enhanced extraction of bovine serum albumin with aqueous biphasic systems of phosphonium- and ammonium-based ionic liquids, J. Biotechnol. 206 (2015) 17–25.
- [6] J. Benavides, O. Aguilar, B.H. Lapidco-Encinas, M. Rito-Palomares, Extraction and purification of bioproducts and nanoparticles using aqueous two-phase systems strategies, Chem. Eng. Technol. 31 (2008) 838–845.
- [7] A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, Sep. Purif. Technol. 128 (2014) 58–66.
- [8] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Liquid – liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 687–693.
- [9] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni – Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, J. Power Sources. 193 (2009) 908–913.

- [10] P.R. Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction : A green chemistry approach, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 311–318.
- [11] R.C. da Cunha, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green recovery of mercury from domestic and industrial waste, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 417–424.
- [12] L.R. Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 107–113.
- [13] D.S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems, *Hydrometallurgy*. 169 (2017) 245–252.
- [14] W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 346–352.
- [15] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems : a boost brought about by using ionic liquids, *Chem Soc Rev.* 41 (2012) 4966–4995.
- [16] Z. Zhao, Q. Li, X. Ji, R. Dimova, R. Lipowsky, Y. Liu, Molar mass fractionation in aqueous two-phase polymer solutions of dextran and poly (ethylene glycol), *J. Chromatogr. A.* 1452 (2016) 107–115.
- [17] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, L.S. Teixeira, V.M. de Andrade, Liquid - Liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64 , Poly (ethylene oxide- b -propylene oxide- b -ethylene oxide), with sulfate salts from (278 . 15 to 298 . 15) K, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 1894–1898.
- [18] L.R. Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D. Ferreira, L.H.M. da Silva, M.C.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.

- [19] J.C. Quintão, P.R. Patrício, A.C.G. Veloso, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Liquid-liquid equilibrium of the ternary ammonium salt + poly(propylene glycol) + water system, *Fluid Phase Equilib.* 442 (2017) 96–103.
- [20] J.F.B. Pereira, S.P.M. Ventura, F.A. e Silva, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and polymers: A platform for the purification of biomolecules, *Sep. Purif. Technol.* 113 (2013) 83–89.
- [21] R. Wang, Y. Chang, Z. Tan, F. Li, Phase behavior of aqueous biphasic systems composed of novel choline amino acid ionic liquids and salts, *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 836–844.
- [22] M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons, *Quim. Nova.* 29 (2006) 1332–1339.
- [23] F. Ruiz-ruiz, J. Benavides, O. Aguilar, M. Rito-palomares, Aqueous two-phase affinity partitioning systems : Current applications and trends, *J. Chromatogr. A.* 1244 (2012) 1–13.
- [24] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan, Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications, *Biol. Proced. Online.* 18 (2016) 1–18.
- [25] CW. Kim, C. Rha, Phase Separation of Polyethylene Glycol/Salt Aqueous Two-Phase Systems, *Phys. Chem. Liq. An Int. J.* 38 (2000) 181–191.
- [26] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.D. Rogers, Phase diagram data for several PEG + salt aqueous biphasic systems at 25 ° C, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 1230–1236.
- [27] P.U. Kenkare, C.K. Hall, Modeling of phase separation in PEG-salt aqueous two-phase systems, *Mater. Interfaces, Electrochem. Phenom.* 42 (1996) 3508–3522.
- [28] M. González-Amado, E. Rodil, A. Arce, A. Soto, O. Rodríguez, Polyethylene glycol (1500 or 600) - potassium tartrate aqueous two-phase systems, *Fluid Phase Equilib.* 470 (2018) 120–125.

- [29] G. Khayati, M. Anvari, N. Shahidi, Partitioning of β -galactosidase in aqueous two-phase systems containing polyethyleneglycol and phosphate salts, *Fluid Phase Equilib.* 385 (2015) 147–152.
- [30] A.F.C. Rengifo, G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Phase diagrams, densities and refractive indexes of poly(ethylene oxide)+organic salts+water aqueous two-phase systems: Effect of temperature, anion and molar mass, *Fluid Phase Equilib.* 406 (2015) 70–76.
- [31] A. Barani, M. Pirdashti, Z. Heidari, E.N. Dragoi, Influence of the molecular weight of polymer, temperature and pH on phase diagrams of poly (ethylene glycol) + di-potassium tartrate aqueous two-phase systems, *Fluid Phase Equilib.* 459 (2018) 1–9.
- [32] P.R. Patrício, R.C. Cunha, S.J.R. Vargas, Y.L. Coelho, L.H.M.da Silva, M.C.H.da Silva, Chromium speciation using aqueous biphasic systems : Development and mechanistic aspects, *Sep. Purif. Technol.* 158 (2016) 144–154.
- [33] J.R. Lopes, W. Loh, Investigation of self-assembly and micelle polarity for a wide range of ethylene oxide - propylene oxide - ethylene oxide block copolymers in water, *Langmuir.* 14 (1998) 750–756.
- [34] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, P.R. Patrício, J.S.R. 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.
- [35] L.H.M. da Silva, W. Loh, Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran), *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 10069–10073.
- [36] A.C.G. Veloso, P.R. Patrício, J.C. Quintão, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed by L35 triblock copolymer + organic and inorganic ammonium electrolytes + water at 298.2 and 313.2 K, *Fluid Phase Equilib.* 469 (2018) 26–32.

- [37] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64 – salt interaction and Othmer – Tobias , NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, Chem. Eng. J. 171 (2011) 9–15.
- [38] L.R. Lemos, P.R. Patrício, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation, Fluid Phase Equilib. 305 (2011) 19–24.
- [39] B.G. Alvarenga, L.S. Virtuoso, N.H.T. Lemes, L.A. da Silva, A.F. Mesquita, K.S. Nascimento, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Measurement and correlation of the phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed of polyethylene(glycol) 1500 or 4000 + sodium sulfite + water at different temperatures, J. Chem. Eng. Data. 59 (2014) 382–390.
- [40] I.J.B. Santos, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Phase diagram, densities, and the refractive index of new aqueous two-phase system formed by PEO1500 + thiosulfate + H₂O at different temperatures, J. Chem. Eng. Data. 57 (2012) 274–279.
- [41] J.P. Martins, F.C. De Oliveira, J.S.R. Coimbra, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, I.S.B. do Nascimento, Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000 + water + sulfate salts at different temperatures, J. Chem. Eng. Data. 53 (2008) 2441–2443.
- [42] G.D. Rodrigues, L.S. Teixeira, G.M.D. Ferreira, M.C.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.
- [43] L.S. Virtuoso, L.M.S. Silva, B.S. Malaquias, K.A.S.F. Vello, C.P.R. Cindra, L.H.M. da Silva, A.F. Mesquita, M.C.H. da Silva, R.M.M. de Carvalho, Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + sodium or + potassium hydroxides + water two-phase systems at different temperatures, J. Chem. Eng. Data. 55 (2010) 3847–3852.

- [44] L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, A.F. Mesquita, K.S. do Nascimento, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 1457–1461.
- [45] J.P. Martins, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, T.D.A. Senra, G.M.D. Ferreira, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, Liquid - liquid phase equilibrium of triblock copolymer F68 , Poly (ethylene oxide) - b -poly (propylene oxide) - b -poly (ethylene oxide), with sulfate salts, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 1618–1622.
- [46] L.S. Virtuoso, K.A.S.F. Vello, A.A. de Oliveira, C.M. Junqueira, A.F. Mesquita, N.H.T. Lemes, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Measurement and modeling of phase equilibrium in aqueous two-phase systems: L35 + sodium citrate + water, L35 sodium tartrate + water, and L35 + sodium hydrogen sulfite + water at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 57 (2012) 462–468.
- [47] Y. Wang, Y. Mao, C. Chen, J. Han, L. Wang, X. Hu, T. Chen, L. Ni, Y. Hu, Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing thermo-sensitive copolymer L31 and salts, *Fluid Phase Equilib.* 387 (2015) 12–17.
- [48] B. An, Y. Mao, W. Zhang, J. Han, Y. Wang, L. Ni, The cloud point and the liquid-liquid equilibrium behaviors of L31\ L61-K₂CO₃\ C₄H₄O₆K₂ aqueous two-phase systems at different temperatures, *Fluid Phase Equilib.* 425 (2016) 57–64.
- [49] A. Vogel, Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. 5^a edition, 1981.

CAPÍTULO 3

RECUPERAÇÃO DE OURO DE LIXO ELETRÔNICO UTILIZANDO SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO SEM AUXÍLIO DE EXTRATANTE

Highlights

- Um método verde para recuperação de ouro foi desenvolvido.
- A extração de ouro não necessitou do auxílio de extratante.
- O método permitiu uma excelente recuperação de ouro de lixo eletrônico.
- Ouro e cobre foram recuperados com alto teor de pureza.

RESUMO

O ouro é um metal precioso amplamente utilizado na fabricação de joias, ornamentação, medicina e, mais recentemente, na indústria de equipamentos eletrônicos. Assim, a separação e a recuperação de ouro com alta pureza a partir de fontes secundárias, como peças de computadores, tem sido de grande interesse nos últimos anos, principalmente por causa da diminuição da disponibilidade de ouro oriundo de fontes naturais. O presente trabalho propõe a separação e a purificação de ouro a partir de processador de computador. Primeiramente fez-se a dissolução ácida da amostra e em seguida empregou-se um sistema aquoso bifásico (SAB) para promover a separação e purificação do ouro presente na amostra de processador. Foram investigados oito SAB a fim de obter a melhor condição para recuperação do metal na ausência de qualquer extratante. O SAB $\text{L64} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ foi o sistema mais eficiente para extrair/separar ouro. O processo de separação/purificação foi realizado em quatro etapas, sendo possível recuperar 0,269 g de ouro por 1,00 kg de processador com pureza de 93,0 %. Além disso, recuperou-se diferentes alíquotas de cobre (um total de 233 g de Cu por 1,00 kg de processador) com diferentes purezas. Este novo processo de separação / purificação segue os princípios da química verde, sendo viável ambiental e economicamente.

Palavras-chave: sistema aquoso bifásico, copolímero tribloco, recuperação de ouro, lixo eletrônico, química verde, ausência de extratante.

3.1. INTRODUÇÃO

O ouro é um metal precioso amplamente utilizado em várias indústrias e pelos indivíduos na forma de ornamentos e em trocas comerciais [1–4]. É um metal extraordinário, pois possui propriedades físicas e químicas únicas. Ele é dútil, maleável e resistente à oxidação (caso ocorra sua oxidação pode-se apresentar na forma de cátion univalente ou trivalente) [5,6]. Além dessas importantes propriedades, sua alta condutividade e baixa resistência elétrica fazem com que o ouro seja muito demandado pela indústria de alta tecnologia nas últimas décadas, principalmente pela indústria eletrônica [7–10].

Cerca de 65,4 milhões de toneladas de lixo eletrônico foram geradas em 2017 em todo o mundo [10]. Na Europa, o lixo eletrônico possui uma taxa de aumento entre 16 a 28 % a cada cinco anos, o que é três vezes mais rápido que a taxa média de resíduos urbanos. A China foi um dos maiores geradores de lixo eletrônico em 2017, com mais de cinco milhões de TVs, quatro milhões de refrigeradores, cinco milhões de computadores e dez milhões de telefones celulares [11].

A quantidade de metais preciosos presentes no lixo eletrônico é dezena de vezes maior que o contido nos próprios minérios. Minérios de ouro depois de tratados, por exemplo, levam à produção de cerca de 0,5 a 13,5 g de ouro por tonelada de minério [12]. Já o lixo eletrônico tem um teor de ouro significativamente mais alto, em torno de 10 a 10.000 g de ouro por tonelada, tornando-se uma fonte secundária importante desse metal [13].

Existem várias fontes secundárias de ouro destacando-se os descartes de joalheria, sucatas de celulares, impressoras, televisores e computadores, sendo esses três últimos de grande preocupação para a sociedade [14,15], uma vez que uma enorme quantidade dessas sucatas é gerada devido à atualização frequente desses dispositivos. Por isso, esses dispositivos podem ser considerados importantes fontes de metais de alto interesse econômico (ouro, cobre, prata, paládio, ferro, níquel, zinco, índio e terras raras) bem como, uma fonte de metais perigosos (chumbo, cádmio, arsênio, cromo, antimônio e mercúrio) se descartados incorretamente no meio ambiente [16–19].

Gabinetes e monitores de computadores são alguns dos componentes

eletrônicos mais descartados. Eles contêm inúmeros metais cujo teor varia dependendo do componente. A placa de circuito impresso (PCB) e o processador, considerado para fins comerciais uma das peças mais valiosas do lixo eletrônico, são ricos em metais preciosos (ouro, prata, platina e paládio) ou metais de interesse industrial como cobre, níquel, zinco, ferro, cobalto, estanho e neodímio [18].

A Figura 3.1 mostra uma placa mãe de computador com destaque para o processador, sendo as concentrações encontradas dos diferentes metais em processadores aquelas descritas na Tabela 3.1 [20].

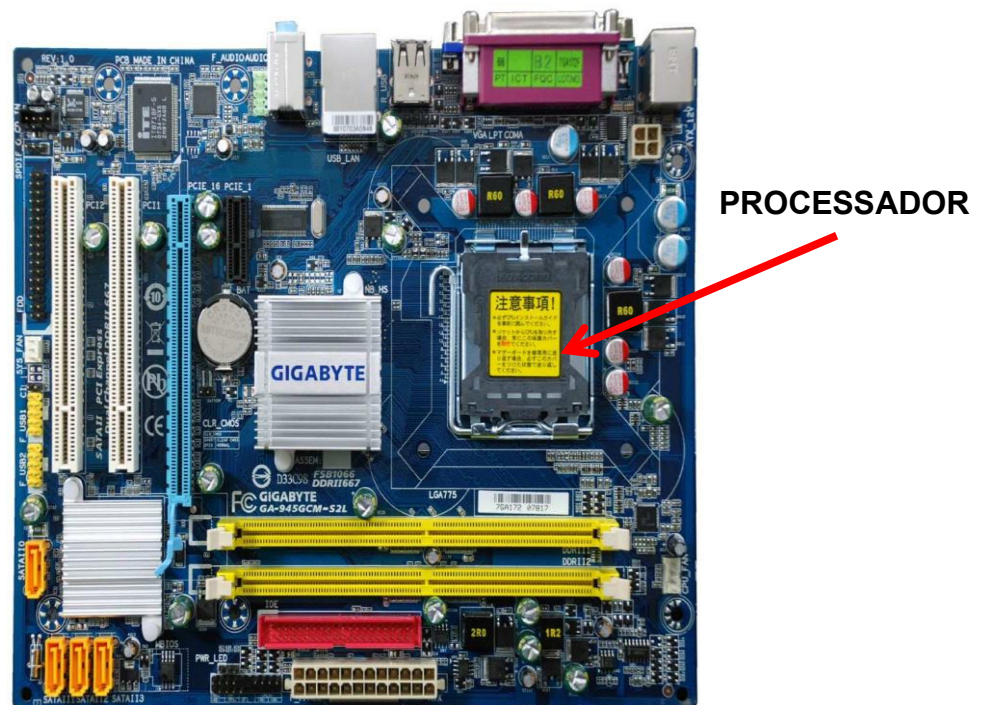


Figura 3.1. Placa mãe de computador e o processador. Retirado de Razi, 2016 [20].

O alto número de vendas de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), juntamente com a redução das reservas naturais dos metais utilizados em sua composição torna a reciclagem desses dispositivos econômica e ambientalmente atraente [21,22]. Assim, fontes secundárias de ouro são consideradas fontes estratégicas, evitando a degradação do meio ambiente e agregando valor ao lixo eletrônico.

Tabela 3.1. Concentração dos metais contidos em processadores segundo Razi, 2016 [20].

Elemento	Concentração / g.kg ⁻¹
Ag	0,055
Au	0,015-0,517
Pd	0,075
Cu	123-500
Fe	7,36
Ni	0,65

Existem dois processos principais para recuperação de ouro a partir de fontes secundárias sendo eles: i) processo pirometalúrgico que consiste na trituração da sucata contendo ouro, seguida da queima à alta temperatura (alto-forno). Neste processo as impurezas são volatilizadas ou convertidas em escória menos densa que o ouro fundido. Assim, as impurezas são separadas do ouro [23,24]; e ii) processo hidrometalúrgico que consiste em três etapas. Primeiro é realizada a lixiviação [21,24,25] do material contendo o ouro. Caso a lixiviação seja realizada por material biológico, o processo é denominado bio-hidrometalúrgico [26–28]. Posteriormente, o ouro presente no lixiviado é separado dos demais constituintes através de métodos como extração líquido-líquido [29,30], adsorção [31,32] ou troca iônica [33,34]. Finalmente, a solução contendo o ouro, previamente extraído, passa por uma etapa de eletrodeposição, cementação ou cristalização para obtenção de ouro na forma metálica [6,35-37]. As etapas de lixiviação e separação têm sido destaque de várias investigações a fim de melhorar sua eficiência, ou mesmo sua segurança.

Choudhary *et al.* [38] recuperaram ouro contido em placas de circuito impresso (PCB) utilizando biossorventes. A PCB foi aberta inicialmente com HNO₃ 50 % (v/v) para remoção dos metais concomitantes. O ouro foi lixiviado na sequência com o uso de água régia. Em condições apropriadas, foi realizada a biossorção de ouro utilizando folhas da planta *Lagerstroemia speciosa* funcionalizada com o polímero polietilenimina (PEI). Os autores recuperaram 96,9 % de ouro. No entanto, o método proposto apresenta algumas desvantagens como rápida diminuição da capacidade de adsorção (o biossorvente é reutilizável por até 4 ciclos) levando à baixa pureza do ouro (69,4 %).

Sheel e Pant [39] também recuperaram ouro de PCB utilizando biossorventes. O processo de lixiviação foi realizado com tiosulfato em meio básico. Em condições apropriadas, foi realizada a biossorção de ouro utilizando a bactéria *Lactobacillus acidophilus*. O trabalho apresentou a recuperação de 85 % de ouro. No entanto, o método proposto apresenta desvantagem em relação ao tempo, pois é necessário um tempo de 30 dias para crescimento da cepa bacteriana.

Kim *et al.* [40] recuperaram ouro contido em sucata de celulares utilizando a lixiviação eletroquímica através de um compartimento anódico gerador de gás cloro. Na primeira etapa de lixiviação, o cobre foi dissolvido (97 %) juntamente com parte do ouro (5 %). Na segunda etapa o ouro foi lixiviado (93 %) e, em condições adequadas, a resina amberlite XAD-7HP foi aplicada para separação do ouro. Foi obtida uma recuperação de 67 % de ouro, o que é um valor relativamente baixo tendo em vista o tempo de uso e o custo da resina.

Jung *et al.* [41] desenvolveram um processo para recuperar ouro a partir de sucata, utilizando água régia para a lixiviação. O ferro foi inicialmente removido do lixiviado utilizando NaOH arrastando por coprecipitação 2,5 % de ouro. Após a remoção do ferro por precipitação, o solvente dibutil-carbitol (DBC) foi misturado com lixiviado extraindo o ouro para fase orgânica. Os autores recuperaram 90 % de ouro.

Park e Fray [18] recuperaram ouro contido em PCB usando água régia para a lixiviação. O brometo de tetrabutylamônio foi utilizado como extratante e adicionado na fase orgânica (tolueno). Em condições previamente avaliadas 97 % do ouro foi recuperado na fase orgânica.

Embora alguns dos processos relatados acima recuperem ouro com alta pureza, eles utilizam na etapa de separação de ouro, biossorvente ou resina, que de modo geral, apresentam algumas desvantagens como rápida diminuição da capacidade de adsorção e maior custo. E outros processos fazem uso de solvente orgânico o qual deve ser evitado, segundo os princípios da química verde [42], devido a sua toxicidade e inflamabilidade. Neste sentido, uma alternativa ambientalmente segura, economicamente atraente e eficiente para a separação de ouro é o uso de sistema aquoso bifásico (SAB) para promover a separação de ouro. Este sistema é composto

majoritariamente por água e seus demais constituintes são atóxicos e não inflamáveis. Os componentes podem ser reciclados e são de baixo custo em relação à outras metodologias.

O SAB tem sido aplicado com sucesso para separação e recuperação de diferentes metais [43–58]. Normalmente, o SAB é formado pela mistura de uma solução de macromolécula (polímero ou copolímero) com uma solução de eletrólito sob certas condições termodinâmicas de temperatura, pressão e composição [59–61], sendo uma das fases rica em macromolécula (FRM) e a outra rica em eletrólito (FRE).

Na literatura é encontrado um trabalho que relata a partição de ouro em SAB formado por polímero e sal [62]. Neste trabalho o SAB constituído por poli(óxido de etileno) — PEO, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e água foi utilizado na presença de cloreto, como extratante, para extrair ouro de uma solução aquosa de sal de ouro cuja concentração era conhecida. O ouro foi 98 % extraído para a FRM em $\text{pH} < 3,0$ e na concentração de cloreto $> 0,08 \text{ mol L}^{-1}$. Na ausência de cloreto (extratante) o ouro não era extraído. Este trabalho mostrou que o SAB é eficiente para extrair ouro, porém não foi investigada a extração do metal a partir de amostras mais complexas como as oriundas de lixo eletrônico.

Uma alternativa ainda mais limpa e viável economicamente para a recuperação de ouro é o uso do sistema aquoso bifásico sem o auxílio de um extratante. Isto porque alguns extratantes podem ser nocivos ao homem e ao meio ambiente, além de possuírem alto custo. Portanto, o objetivo deste trabalho foi investigar as condições experimentais adequadas e propor um método para recuperar altas quantidades de ouro, com pureza elevada, usando SAB, sem a presença de qualquer extratante, a partir de processador de computadores descartados. Para isto foi investigada a natureza dos constituintes do SAB (tipo de macromolécula e de sal). Os SAB investigados foram: L64 + NaSCN + H_2O , L64 + Li_2SO_4 + H_2O , L64 + Na_2SO_4 + H_2O , L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , L35 + Li_2SO_4 + H_2O , L35 + Na_2SO_4 + H_2O , L35 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O e L35 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O .

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Reagentes

Para preparo do SAB, as macromoléculas utilizadas foram os copolímeros triblocos de poli-(óxido de etileno)-poli-(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), de massa molar $1900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{17}(\text{EO})_{11}$ denominado L35, e o de massa molar $2900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(\text{EO})_{13}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{13}$, conhecido como L64, ambos adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA).

Os sais sulfato de sódio anidro (100%), tiocianato de sódio anidro (98 %) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99 %), foram obtidos da Vetec Química Fina (Brasil). O sulfato de lítio ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 98 %) foi adquirido da Synth (Brasil). O citrato de amônio ($(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 98%), cloreto de ouro ($\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 97,9 %) e os padrões metálicos de Fe, Cu e Ni foram obtidos da Aldrich (EUA). O ácido nítrico (65 %) e o ácido clorídrico (37%) foram adquiridos pela MERCK (Alemanha).

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e utilizados como recebidos, sem purificação adicional. Água deionizada (Millipore Corp., Massachusetts, EUA) foi empregada no preparo de todas as soluções

Os processadores de computador (Intel Core 2 Duo, Figura 3.2) foram cedidos pela Divisão de Gerenciamento de Resíduos da Universidade Federal de Viçosa (UFV, Brasil).

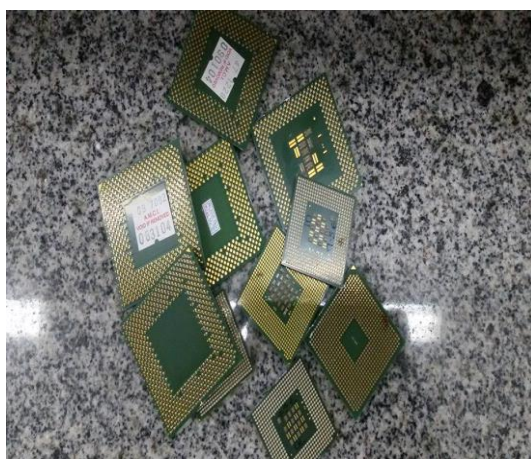


Figura 3.2. Processadores Intel Core 2 Duo cedidos pela Divisão de Gerenciamento de Resíduos.

3.2.2. Equipamentos

Um peagâmetro (modelo Hi-221, Hanna Instruments, Brasil) foi utilizado para medir o pH das soluções. Uma balança analítica (modelo AY-220, Shimadzu, Brasil), com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$, foi utilizada para preparar as soluções. Uma centrífuga (modelo Heraeus Megafuge 11R, Thermo Scientific, Alemanha) foi empregada para facilitar a separação de fases dos sistemas aquosos bifásicos. O SAB foi mantido à temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ com o auxílio de um banho termostático (MQBTC9920, Microquímica, Brasil). A concentração dos metais ouro, ferro, cobre e níquel foi determinada por meio de um espectrômetro de absorção atômica de chama — FAAS (modelo AA240, VARIAN, Austrália) e/ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por microondas — MP-AES (modelo 4100, Agilent Technologies, EUA).

As condições instrumentais utilizadas no FAAS e no MP-AES estão descritas nas Tabelas 3.2 a 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2. Condições operacionais do FAAS para a determinação de metais.

Elemento	Comprimento de onda/ nm	Corrente da lâmpada/ mA	Resolução espectral/ nm	Composição da chama de ar/C ₂ H ₂ /L min-1
Au	243	4,00	1,00	11,0/1,50
Fe	248	5,00	0,200	11,0/1,50
Cu	325	4,00	0,500	11,0/1,50
Ni	232	4,00	0,200	11,0/1,50

Tabela 3.3. Condições operacionais do MP- AES para a determinação dos metais.

Elemento	Comprimento de onda/ nm	Posição da Janela	Pressão do nebulizador
Au	243	0	120
Fe	372	-90,0	200
Cu	325	0	180
Ni	341	10,0	140

3.2.3. Composição do sistema aquoso bifásico

Em todos os experimentos uma solução de HNO_3 0,100 mol L^{-1} (pH = 1,00) foi usada no lugar da água necessária para formação do SAB. Este pH foi escolhido como forma de compatibilizar à abertura ácida comumente empregada para lixiviação de ouro. As composições dos sistemas L64 + NaSCN + H_2O , L64 + Li_2SO_4 + H_2O , L64 + Na_2SO_4 + H_2O , L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , L35 + Li_2SO_4 + H_2O , L35 + Na_2SO_4 + H_2O , L35 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O e L35 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O , usadas nos estudos de extração foram obtidas a partir da literatura sendo a composição de cada um relatada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Composição em porcentagem mássica de macromolécula (W_M), sal (W_S) e água pH=1,00 (W_A) nos SAB à 25,0 °C.

SAB	CLA* / %(m/m)	W_M	W_S	W_A	Ref.
L64 + NaSCN + H_2O	31,47	15,72	26,39	57,89	presente trabalho
L64 + Li_2SO_4 + H_2O	31,25	16,60	6,310	77,09	[60]
L64 + Na_2SO_4 + H_2O	33,55	17,76	5,840	76,40	[60]
L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O	36,58	19,22	7,070	73,71	[61]
L35 + Li_2SO_4 + H_2O	43,77	23,70	8,030	68,27	[63]
L35 + Na_2SO_4 + H_2O	46,77	24,75	8,290	66,96	[63]
L35 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O	34,78	18,69	9,100	72,21	[64]
L35+ $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O	42,11	19,94	16,29	63,77	[65]

*CLA: comprimento da linha de amarração

Para formação do SAB, foi adicionada, em um tubo de centrífuga, uma massa conhecida da macromolécula desejada, uma massa conhecida do sal desejado e uma massa conhecida de solução aquosa de HNO_3 (pH = 1,00), conforme expresso na Tabela 3.5. O tubo foi agitado manualmente por 3 min, centrifugado à 3000 g por 20 min e deixado em banho termostático à 25,0 °C por pelo menos 48h ou até que ambas as fases estivessem límpidas. Após este período foram obtidos 40,0 g de SAB com a composição desejada, ou seja, com um CLA específico. Cada fase do SAB foi recolhida separadamente e reservada para os estudos de extração.

Tabela 3.5. Massas necessárias de cada componente para formação do SAB à 25,0 °C.

SAB	CLA/ %(m/m)	m_M^+ / g	m_S^+ / g	m_A^+ / g
L64 + NaSCN + H ₂ O	31,47	6,282	10,76	22,96
L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	31,25	6,643	2,968	30,39
L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	33,55	7,104	2,336	30,56
L64 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	36,58	7,686	3,263	29,11
L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	43,77	9,485	3,773	26,74
L35 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	46,77	9,907	3,316	26,78
L35 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	34,78	7,477	4,192	28,33
L35 + (NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	42,11	7,976	6,644	25,37

* m_M : massa de macromolécula, ^+m_S : massa de sal, ^+m_A : massa de solução de HNO₃ 0,100 mol L⁻¹.

3.2.4. Estudo da extração de ouro em SAB

Para investigar a extração de ouro, uma solução desse metal na concentração de 0,127 mmol.kg⁻¹ foi preparada utilizando-se como solvente a fase inferior (FI) do SAB.

Em um tubo adicionaram-se 1,50 g de FI, contendo o ouro, e 1,50 g da fase superior (FS). Dessa forma, um SAB contendo 0,0634 mmol.kg⁻¹ de ouro foi obtido. O tubo foi agitado manualmente por 3 min, centrifugado à 5000 rpm por 10 min e deixado em banho termostático à 25,0 °C durante 10 min. Após este tempo foi obtido um SAB com duas fases límpidas. Alíquotas da FS foram recolhidas e diluídas de 25 vezes para a determinação da concentração de ouro empregando o FAAS. Os experimentos foram realizados em triplicata e a curva analítica obtida apresentou $R^2 \geq 0,998$ (em anexo).

O solvente usado para preparar as curvas analíticas foi uma solução de FS diluída de 25x cuja composição foi a mesma utilizada nos tubos para extração de ouro.

A porcentagem de extração de ouro na fase superior ($\%E_{Au}^{FS}$) foi calculada pela Equação 3.1 e a porcentagem de extração de ouro na fase inferior ($\%E_{Au}^{FI}$) foi calculada pela Equação 3.2:

$$\%E_{Au}^{FS} = \frac{n_{Au}^{FS}}{n_{Au}^T} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%E_{Au}^{FI} = \frac{n_{Au}^{FI}}{n_{Au}^T} \times 100 \quad (3.2)$$

onde n_{Au}^{FS} é a quantidade de substância de ouro na fase superior; n_{Au}^T é a quantidade de substância total de ouro no sistema e n_{Au}^{FI} é a quantidade de substância de ouro na fase inferior.

3.2.5. Preparo da amostra de processador de computador

O procedimento de abertura dos processadores foi realizado de duas formas diferentes: uma foi denominada abertura não-seletiva de ouro e a outra denominada abertura seletiva.

A abertura não-seletiva (Figura 3.3) foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Park e colaboradores [66], sendo a proporção de material/água régia igual a 1 g / 20 mL. Processadores com uma massa total de 21,60 g foram inseridos dentro de um béquer de teflon. A este béquer foi adicionado 108 mL de HNO_3 14,3 mol L^{-1} e 324 mL de HCl 12,1 mol L^{-1} . A mistura foi inicialmente aquecida à 60, 0 °C por 30 min, posteriormente à 80,0 °C por 30 min e finalmente à 100°C por 120 min, com o auxílio de uma chapa de aquecimento. Após este período a mistura foi deixada em repouso até resfriar e filtrada à vácuo. O filtrado foi designado "*lixiviado não-seletivo*" (densidade igual a 1,20 g mL^{-1}). O *lixiviado não-seletivo* foi caracterizado quanto ao teor de ouro, ferro, cobre e níquel por FAAS e por MP-AES como forma de validação.

A abertura seletiva (Figura 3.4) foi realizada segundo o procedimento descrito por Bas e colaboradores [67], sendo a proporção de material/ácido nítrico igual a 1 g / 20 mL. Uma massa de 15,40 g de processadores foi colocada em um béquer de teflon juntamente com 308 mL de HNO_3 5,00 mol L^{-1} . A mistura foi levada à temperatura de 70,0 °C por 120 min, resfriada e filtrada. O filtrado foi denominado "*lixiviado 1*" (L1). O sólido restante no filtro foi seco em estufa à 100 ° C por 240 min. O sólido seco foi transferido para

um béquer de teflon e a ele foi adicionado 200 mL de água régia. A mistura foi inicialmente aquecida à 60,0 °C por 30 min, posteriormente à 80,0 °C por 30 min e finalmente à 100°C por 120 min, com o auxílio de uma chapa de aquecimento. Após este período a mistura foi deixada em repouso até resfriar e filtrada à vácuo. O filtrado foi designado “*lixiviado 2*” (L2 - densidade igual a 1,18 g mL⁻¹). Os lixiviados 1 e 2 foram caracterizados quanto ao teor de ouro, ferro, cobre e níquel por FAAS.

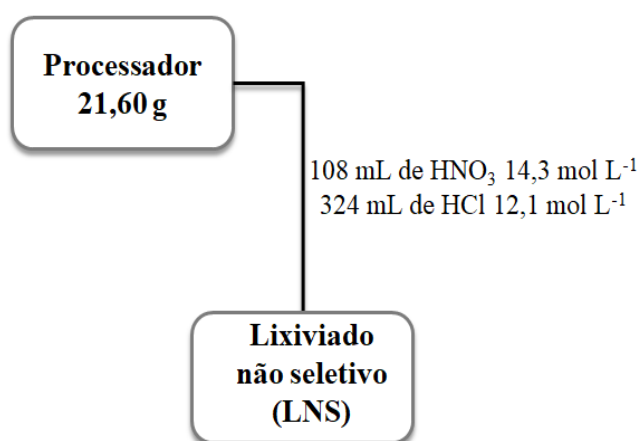


Figura 3.3. Fluxograma da metodologia proposta para abertura não-seletiva de ouro contido em processadores de computador.

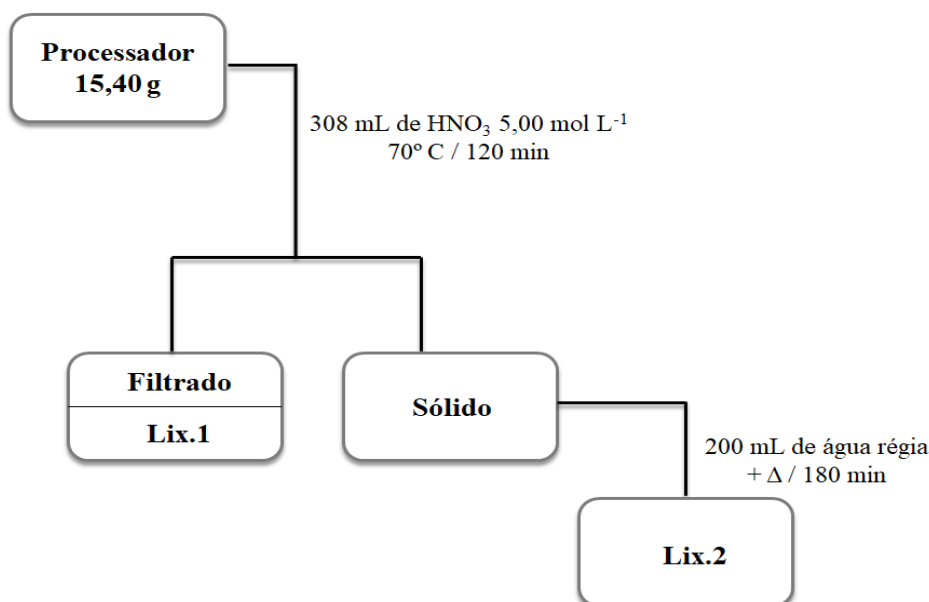


Figura 3.4. Fluxograma da metodologia proposta para abertura seletiva de ouro contido em processadores de computador.

3.2.6. Estudo da velocidade da transferência de ouro entre as fases

De forma a avaliar a cinética de recuperação de ouro (o tempo de formação e transferência do complexo de ouro para fase rica em macromolécula) foi adicionado em cada tubo 2,28 g do *lixiviado não-seletivo*, 0,498 g de L64 e 0,222 g de Li_2SO_4 obtendo-se 3,00 g. Os tubos foram agitados por 10 min, centrifugados à 5000 rpm por 10 min e deixados em um banho termostático à 25,0 °C por diferentes tempos (10 min, 30 min, 1h, 6h, 12h, 24h, 48h e 72 h). Todos os tempos foram estudados em triplicata. As FS foram, então, recolhidas, diluídas de 10 vezes e quantificadas por FAAS.

3.2.7. Recuperação e purificação de ouro

A fim de estudar a recuperação de ouro contido no *lixiviado não-seletivo* foi realizada, em duplicata, a extração pelo SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O . Em um tubo de centrífuga foram adicionados 10,6 g do *lixiviado*, 2,32 g de L64 e 1,04 g de Li_2SO_4 formando 14,0 g. O tubo foi agitado por 10 min, levado à 3000 g por 10 min e deixado em um banho termostático à 25,0 °C por 48 h obtendo-se duas fases límpidas. As FS e FI foram recolhidas e diluídas de 30 a 8000 vezes para determinação do teor de metais utilizando FAAS. Devido à baixa pureza do ouro recuperado decidiu-se estudar o *lixiviado 2*.

Para recuperar e purificar o ouro contido no *lixiviado 2* foram realizadas, em duplicata, quatro extrações sucessivas utilizando o SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O . Sal e polímero foram adicionados até que houvesse a formação de fase. Na primeira extração (Figura 3.5) foi adicionado em um tubo de centrífuga 33,5 g do *lixiviado 2*, 2,92 g de L64 e 3,58 g de Li_2SO_4 formando 40,0 g de SAB1. O tubo foi agitado por 10 min, centrifugado à 3000 g por 10 min e deixado em um banho termostático à 25,0 °C por 48 h obtendo-se duas fases límpidas, com 8,00 g de FS1 e 32,0 g de FI1. As fases foram diluídas entre 10 e 500 vezes e o teor de metais nas FS1 e FI1 foi determinado por FAAS.

Na segunda extração (Figura 3.6) transferiu-se 7,01 g da FS1 para outro tubo de centrífuga e adicionaram-se 4,56 g de Li_2SO_4 , 0,707 g de L64 e

25,1 g de H₂O formando 37,4 g de SAB2. O tubo foi agitado por 10 min, centrifugado à 5000 rpm por 10 min e deixado em um banho termostático à 25,0 °C por 30 min, obtendo-se duas fases límpidas com 6,85 g de FS2 e 30,6 g de FI2. As fases foram diluídas entre 10 e 500 vezes e o teor de metais nas FS2 e FI2 foi determinado por FAAS.

Na terceira extração (Figura 3.7) 6,00 g de FS2 foi transferida para um novo tubo de centrífuga. Em seguida, adicionou-se a este tubo 0,507 g de Li₂SO₄, 0,0672 g de L64 e 5,43 g de H₂O. O tubo foi agitado por 10 min, centrifugado à 5000 rpm por 10 min e deixado em um banho termostático à 25,0 °C por 30 min, obtendo o SAB3 constituído por 6,00 g de FS3 e 6,01 g de FI3. As fases foram diluídas entre 10 e 60 vezes e o teor de metais nas FS3 e FI3 foi determinado por FAAS.

Finalmente, na quarta extração (Figura 3.8) 5,53 g da FS3 foram adicionadas juntamente com 0,468 g de Li₂SO₄, 0,0588 g de L64, e 4,96 g de H₂O em um tubo de centrífuga. O tubo foi agitado por 10 min, centrifugado à 5000 rpm por 10 min e deixado em um banho termostático à 25,0 °C por 30 min, obtendo o SAB4, formado por 3,68 g de FS4 e 7,32 g de FI4. As fases foram diluídas entre 10 e 60 vezes e o teor de metais nas FS4 e FI4 foi determinado por FAAS.

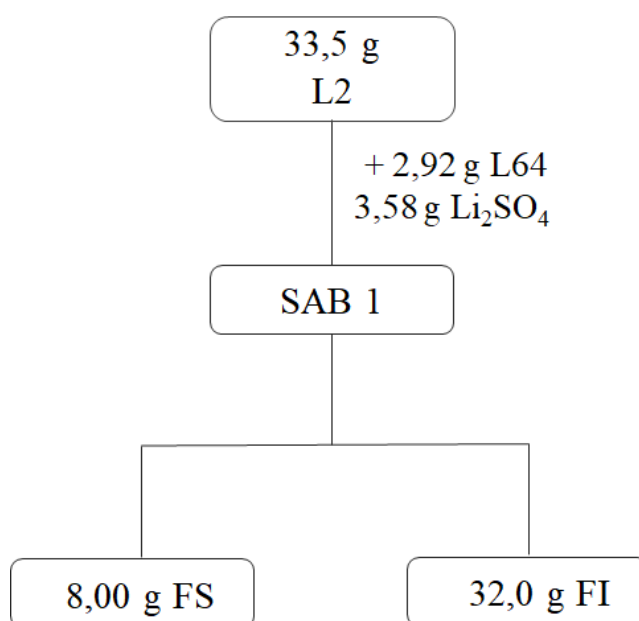


Figura 3.5 Primeira extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 +Li₂SO₄ + H₂O.

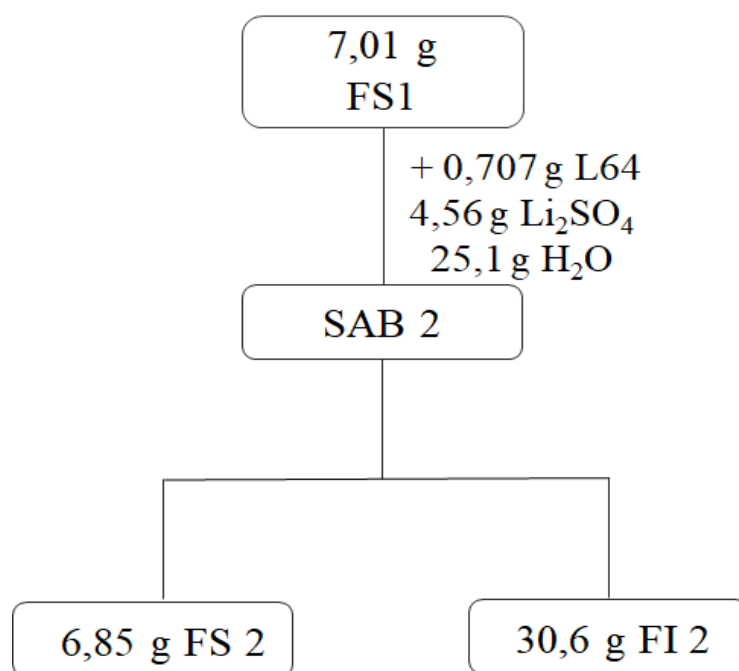


Figura 3.6 Segunda extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 +Li₂SO₄ + H₂O.

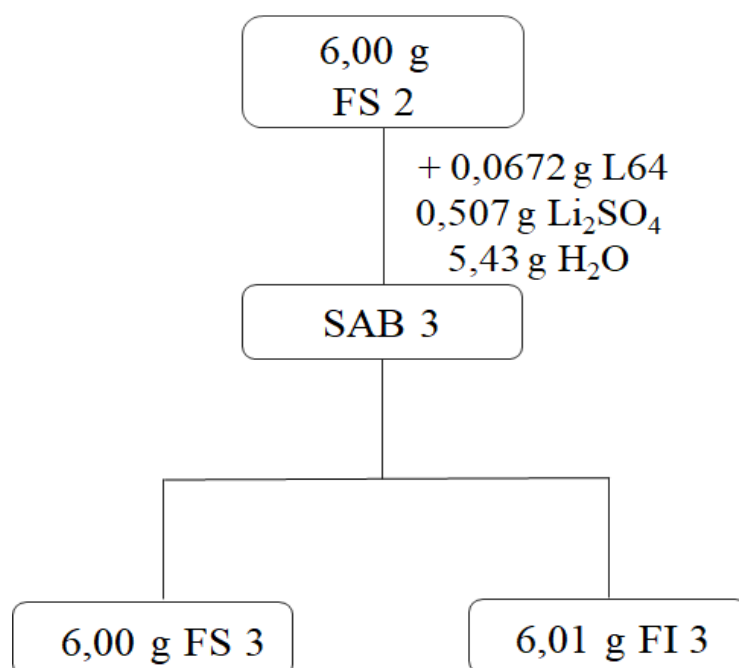


Figura 3.7 Terceira extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 +Li₂SO₄ + H₂O.

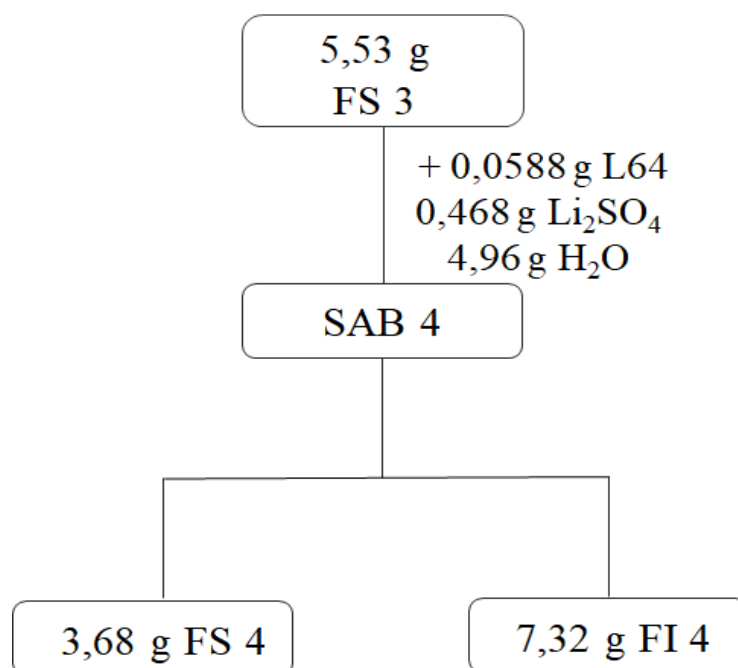


Figura 3.8 Quarta extração para recuperação de ouro utilizando o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O.

Vale ressaltar que o processador é rico em cobre e, como se trata de um metal de grande interesse econômico [31,42] o presente trabalho também se propôs a recuperá-lo. O *lixiviado 1* obtido na abertura seletiva foi quantificado (3.2.5) e a pureza do cobre foi determinada. Objetivando-se recuperar, ainda mais metal, o restante de cobre contido no *lixiviado 2* foi concentrado na FI através de quatro extrações sucessivas descritas acima. Assim, na primeira extração foi possível recuperar parte do cobre contido no lixiviado na FI1 e, nas extrações seguintes, fez-se com que a cada etapa menos cobre permanecesse na fase superior, recuperando-o na FI, correspondente.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Normalmente os trabalhos encontrados na literatura que descrevem a extração de metais utilizando sistema aquoso bifásico relatam que os íons metálicos concentram-se preferencialmente na fase rica em sal (FI), sendo sempre necessária a adição de um extratante para promover a transferência desses íons da fase rica em sal para a fase rica em macromolécula (FS) [43–46,48–55,68]. O primeiro trabalho que demonstrou este comportamento dos íons metálicos em SAB foi desenvolvido por Zvarova *et al.* [68]. Desde então

o SAB vem sendo usado para extrair cobalto [51,52], níquel [69], cobre [48,53,55], mercúrio [57], cádmio [44,54], ferro [51], lantânio [46], zinco [70] e ouro [62], sempre com o auxílio de um extratante.

Apesar dos excelentes resultados obtidos na extração desses metais, a utilização de um extratante para auxiliar a separação do metal de interesse, aumenta não somente uma etapa no processo de separação, como também o custo. Assim, a busca por novos SAB capazes de promover a separação de metais que não necessite de um extratante é estratégico contribuindo para desenvolvimento de processos mais econômicos e mais seguros para saúde e meio ambiente.

Os SAB formados por L35 + $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, L35 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, L35 + $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, L35 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, L64 + $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, L64 + $\text{NaSCN} + \text{H}_2\text{O}$ e L64 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, em pH=1,00, foram utilizados para investigar a extração de ouro, sem a adição de qualquer extratante ao meio. Com a escolha destes SAB é possível avaliar a influência da macromolécula, do ânion e do cátion sobre a extração de ouro a fim de conhecer melhor o processo de partição de ouro em um SAB, assim como aplicar o melhor SAB para recuperar e purificar ouro a partir de processadores de computadores descartados.

3.3.1. Efeito do ânion formador do SAB sobre a extração de ouro

O ânion formador do SAB é um importante parâmetro a ser investigado na extração de analitos, uma vez que já é conhecido na literatura que a partição de íons metálicos é fortemente influenciada pelo ânion formador do SAB [45,54,55].

O efeito do eletrólito formador de SAB sobre a $\%E_{\text{Au}}^{\text{FS}}$ pode ser observado através da Figura 3.9, a qual mostra os valores de $\%E_{\text{Au}}^{\text{FS}}$ para o SAB L64 + (NaSCN , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou Na_2SO_4) + H_2O em valor de CLA próximo a 34 % (m/m).

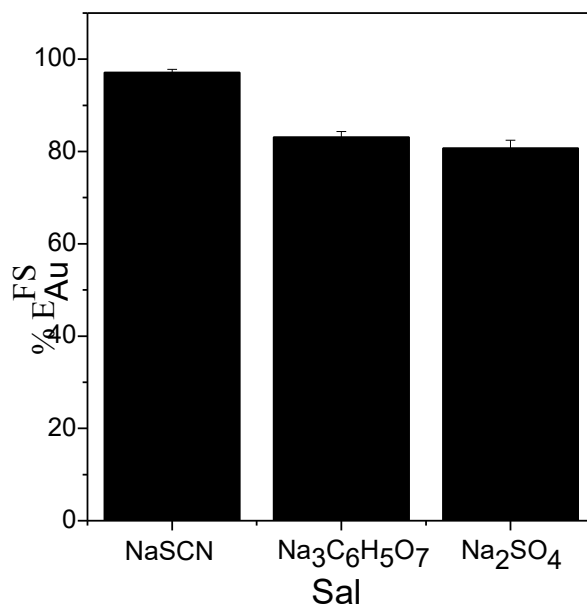
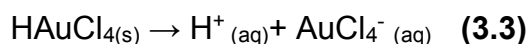


Figura 3.9. Influência do ânion formador do SAB sobre a extração de ouro. SAB L64+NaX+H₂O onde X é C₆H₅O₇³⁻, SCN⁻ ou SO₄²⁻ em CLA ~ 34 % (m/m), pH = 1,00, T = 25,0 °C e [Au] = 0,0634 mmol kg⁻¹.

Valores de $\%E_{Au}^{FS}$ iguais a 80,7 % e 83,1 % foram obtidos quando o sulfato e citrato foram os ânions formadores do SAB, respectivamente, sendo ambos os valores menores que a $\%E_{Au}^{FS}$ obtida com a presença de tiocianato (97,1 %).

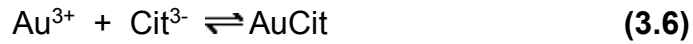
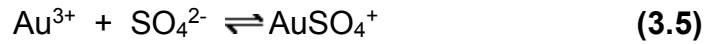
Os resultados experimentais indicam que o ouro (III) foi extraído para a FS nos três sistemas devido a presença do cloreto proveniente do sal ácido tetraclore áurico (HAuCl₄), que atuou como extratante (Eq. 3.3 e 3.4).

Como o SAB é formado majoritariamente por água ocorre a dissociação completa do sal ácido tetraclore áurico dando origem ao $AuCl_4^-$ (Eq. 3.3 e 3.4). Por se tratar de uma espécie carregada negativamente, esta interage com o pseudopolication presente na fase rica em macromolécula (FS) transferindo o ouro preferencialmente para esta fase. Segundo o modelo de da Silva e Loh [71] a macromolécula presente na FS interage via grupamento EO com o cátion formador do SAB, neste caso sódio, formando um pseudopolication. Este pseudopolication por ser carregado positivamente interage eletrostaticamente com espécies carregadas negativamente, fazendo com que sejam extraídas para a FS.





A diminuição da $\%E_{Au}^{FS}$ na presença de sulfato e citrato ocorre devido a uma competição entre o equilíbrio de formação do ânion AuCl_4^{-} , advindo da dissociação do sal ácido e a formação de complexos envolvendo ouro e sulfato ou ouro e citrato carregados positivamente ou neutros (Eq. 3.5 e 3.6), fazendo com que parte do ouro permaneça na FRS. Devido à baixa afinidade entre o ouro e o sulfato/citrato, a maioria do íon metálico ainda é extraída para a FRM [62].



A elevada $\%E_{Au}^{FS}$ na presença de tiocianato pode ser explicada devido à formação de complexo estável carregado negativamente ($\log \beta_6 \approx 43$) [72,74–77], formado pela interação entre o tiocianato e o ouro (Eq. 3.7 - 3.9).



O complexo $\text{Au}(\text{SCN})_x^{n-}$ por ser carregado negativamente interage com o pseudopolication presente na fase rica em macromolécula (FS) transferindo o ouro preferencialmente para esta fase. Essa transferência mássica, desloca os equilíbrios expressos nas Equações 3.7 a 3.9 no sentido da formação de mais espécies $\text{Au}(\text{SCN})_x^{n-}$, que por sua vez serão transferidas para a FS, concentrando o ouro nesta fase [78].

Vale ressaltar que a constante de formação do complexo $\text{Au}(\text{SCN})_x^{n-}$ é maior que a constante de formação de AuCl_4^{-} , justificando uma maior extração de ouro para FS quando o tiocianato está presente. Assim, a porcentagem de

extração de ouro segue a seguinte ordem: $\text{SCN}^- > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{Cit}^{3-}$.

3.3.2. Efeito do cátion formador do SAB sobre a extração de ouro

Outra variável importante a ser estudada que normalmente influencia a extração de metais em SAB é o cátion formador do sistema.

A Figura 3.10 mostra a $\%E_{Au}^{FS}$ para o SAB (L64 ou L35) + (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) + H_2O em $\text{pH} = 1,00$. Independente da macromolécula formadora do SAB, quando o lítio é o cátion formador do SAB a $\%E_{Au}^{FS}$ é maior. Entretanto, quando amônio é o cátion formador do SAB, a $\%E_{Au}^{FS}$ é bem menor.

Para o SAB $\text{L35} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, no $\text{CLA} = 43,8 \%$ (m/m), a $\%E_{Au}^{FS} = (104 \pm 1) \%$ e para o SAB $\text{L64} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, no $\text{CLA} = 31,2 \%$ (m/m), a $\%E_{Au}^{FS} = (100 \pm 0) \%$. Já para o SAB $\text{L35} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, no $\text{CLA} = 46,8 \%$ (m/m), a $\%E_{Au}^{FS} = (86,5 \pm 0,1) \%$ e para SAB $\text{L64} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, no $\text{CLA} = 33,6 \%$ (m/m), a $\%E_{Au}^{FS} = (80,7 \pm 1,7) \%$. Finalmente, para SAB $\text{L35} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, no $\text{CLA} = 34,8 \%$ (m/m), a $\%E_{Au}^{FS} = (88,8 \pm 0,6) \%$ e para o SAB $\text{L35} + (\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, no $\text{CLA} = 42,1 \%$ (m/m), a $\%E_{Au}^{FS} = (30,2 \pm 0,8) \%$.

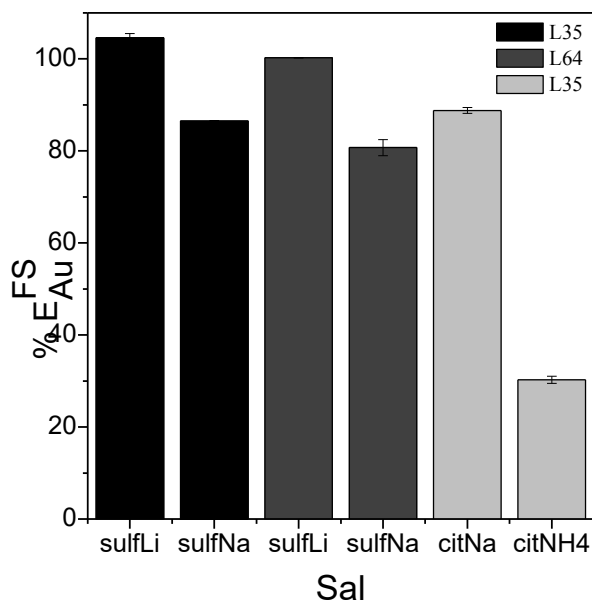


Figura 3.10. Influência do cátion formador do SAB sobre a extração de ouro. SAB (L64 ou L35) + (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) + H_2O em $\text{pH} = 1,00$, $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ e $[\text{Au}] = 0,0634 \text{ mmol kg}^{-1}$.

A maior porcentagem de ouro obtida quando o lítio é o cátion formador do SAB pode ser explicada pelo modelo proposto por da Silva e Loh [71] sobre a formação do pseudopolication com diferentes cátions formadores de SAB. Estes autores demonstraram, através de medidas microcalorimétricas, que a intensidade da interação macromolécula-cátion e, consequentemente a formação do pseudopolication, depende do cátion formador do SAB. Assim, a densidade de carga positiva sobre a cadeia da macromolécula segue a seguinte ordem: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$. No processo de formação do pseudopolication, o Li^+ interage mais fortemente com os segmentos EO da macromolécula do que o Na^+ , que por sua vez interage mais do que o cátion NH_4^+ . Isto ocorre porque o menor raio do lítio faz com que uma maior quantidade de íons lítio seja necessária para saturar energeticamente a cadeia da macromolécula. Portanto, SAB formado por sal de lítio apresenta um pseudopolication mais carregado positivamente em relação ao pseudopolication formado por sal de sódio ou de amônio. Em função disto, os complexos carregados negativamente, interagem mais fortemente com o pseudopolication “macromolécula- Li^+ ”, fazendo com que uma quantidade maior de ouro seja extraída para a FS. Esta maior extração quando lítio é o cátion formador de SAB também ocorre em outros trabalhos relatados na literatura [46,51,54–56], mostrando que este é um fenômeno recorrente para outros SAB investigados e para os mais diferentes metais.

3.3.3. Efeito da hidrofobicidade da macromolécula formadora do SAB sobre a extração de ouro

A extração de ouro também pode ser influenciada pelo tipo de macromolécula formadora do sistema. Para verificar o efeito da hidrofobicidade do copolímero, experimentos de extração de ouro foram realizados utilizando os copolímeros L64 e L35 frente ao mesmo sal $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

A Figura 3.11 mostra a $\%E_{\text{Au}}^{\text{FS}}$ para o SAB (L64 ou L35) + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O em $\text{pH}=1,00$ e $\text{CLA} \sim 36 \%$ (m/m).

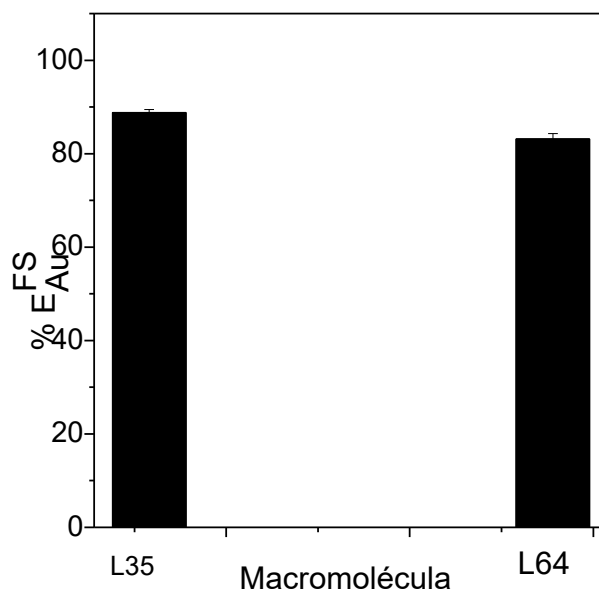


Figura 3.11. Efeito da hidrofobicidade sobre a %E de ouro em SAB (L35 ou L64)+Na₃C₆H₅O₇+H₂O no CLA ~ 36 % (m/m), pH = 1,00, T = 25,0 °C e [Au] = 0,0634 mmolkg⁻¹.

A extração de ouro foi pouco afetada pela diferença da hidrofobicidade do copolímero. O SAB constituído por L35 proporcionou a $\%E_{Au}^{FS} = (88,8 \pm 0,6) \%$, enquanto o SAB contendo L64 apresentou a $\%E_{Au}^{FS} = (83,1 \pm 1,2) \%$. Isso se deve ao fato dos copolímeros possuírem quantidades de grupos EO próximos.

O copolímero L35 apresenta massa molar (M_n) = 1900 g·mol⁻¹ e 50 % de grupos EO (950 g·mol⁻¹ de EO) sendo sua fórmula (EO)₁₁(PO)₁₇(EO)₁₁. Já o L64 apresenta M_n = 2900 g·mol⁻¹ e 40 % de grupos EO (1160 g·mol⁻¹ de EO), cuja fórmula é (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃. O L35 possui em sua estrutura 22 grupos EO, enquanto o L64 possui 26. Esses números são relativamente parecidos, fazendo com que a formação do pseudopolication e consequentemente, a extração do ouro não seja fortemente afetada pela hidrofobicidade da macromolécula.

Além disso, tanto o L35 quanto o L64 apresentam porcentagens de polímeros próximas na FS, sendo respectivamente, 34,94 % e 37,15 %.

Os resultados de extração de ouro obtidos utilizando os diferentes SAB investigados neste trabalho estão resumidos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Extração de ouro para os SAB estudados pH=1,00, 25,0°C e [Au] = 0,0634 mmol kg⁻¹.

SAB	CLA / %(m/m)	(% $E_{Au}^{FS} \pm dp$) / %
L64 + NaSCN + H ₂ O	31,5	97,1 $\pm$ 0,7
L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	31,2	100 $\pm$ 0
L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	33,6	80,7 $\pm$ 1,7
L64 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	36,6	83,1 $\pm$ 1,2
L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	43,8	104 $\pm$ 1
L35 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	46,8	86,5 $\pm$ 0,1
L35 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	34,8	88,8 $\pm$ 0,6
L35+(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O	42,1	30,2 $\pm$ 0,8

As maiores % E_{Au}^{FS} foram obtidas quando os SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O e L35 + Li₂SO₄ + H₂O, com valores de CLA iguais a 31,2 e 43,8 % (m/m), respectivamente, foram empregados. Ambos foram responsáveis pela extração quantitativa de ouro para a FS (% E_{Au}^{FS} ~100 %). Vale ressaltar que não foi necessária a adição de qualquer extratante para promover a extração quantitativa de ouro.

A partir desse resultado o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O foi escolhido para ser aplicado na recuperação de ouro a partir de processadores de computadores descartados porque o copolímero L64 apresenta um menor custo em relação ao L35. Além disso, o SAB constituído por L35 apresenta maior CLA o que acarreta em gastos maiores com reagentes, aumentando os custos do processo.

3.3.4. Estudo da cinética de recuperação de ouro

A transferência do complexo $AuCl_4^-$ contido no lixiviado não-seletivo (LNS) de ouro foi estudada pelo SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O em diferentes tempos, conforme pode-se observar pela Figura 3.12.

Ao contrário do resultado obtido durante o estudo de extração, realizado com o sal de ouro (HAuCl₄), na qual a % E_{Au}^{FS} = (100 $\pm$ 0)% para um tempo de termostatização à 25,0°C igual a 10 min (ou 0,167h), a % E_{Au}^{FS} de ouro contido no lixiviado foi fortemente afetada pelo tempo. Para o mesmo período, a % E_{Au}^{FS} = (49,8 $\pm$ 2,3) %, permanecendo próxima a este valor até o

tempo de 48h, na qual ocorreu a transferência completa do complexo para a FS, $\%E_{Au}^{FS} = (101 \pm 1) \%$.

Esse resultado é diferente de outros trabalhos na literatura, no qual o tempo não afeta a transferência do metal [53,54,56,57]. Esse resultado indica que os constituintes do lixiviado retardam a transferência do ouro para a FS, fazendo com que um tempo de 48h seja necessário para se obter a máxima extração.

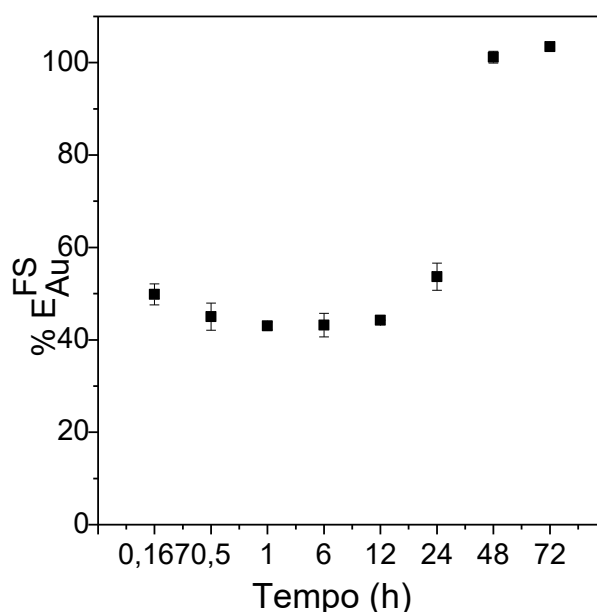


Figura 3.12. Efeito do tempo sobre a %E de ouro contido no LNS em SAB L64+ Li₂SO₄ +H₂O no CLA 31,2 % (m/m), T =25,0 °C.

3.3.5. Recuperação e purificação de ouro

Para a recuperação de ouro a partir de processadores de computadores descartados foram testadas duas aberturas. Uma foi realizada em uma única etapa utilizando para a dissolução da amostra água régia. A segunda, denominada abertura-seletiva, foi realizada em duas etapas; na primeira etapa a amostra foi dissolvida com ácido nítrico e o sólido restante foi dissolvido com água régia.

Quando apenas água régia foi utilizada todos os metais presentes na amostra foram solubilizados, gerando um lixiviado rico em metais concomitantes (denominado *lixiviado não-seletivo—LNS*). Na tentativa de

diminuir a concentração desses íons concomitantes, uma abertura utilizando HNO_3 5 mol L^{-1} foi proposta [67] porque sais de nitrato são solúveis. Assim, o HNO_3 é um lixiviante capaz de solubilizar metais como cobre, ferro e níquel, mas não de solubilizar o ouro [79]. O lixiviado obtido apenas com a dissolução com ácido nítrico foi denominado *lixiviado 1* (L1). O *lixiviado 2* (L2) foi obtido pela dissolução com água régia do sólido remanescente na dissolução apenas com HNO_3 . O L1 e o L2 foram analisados utilizando espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e/ou espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MP-AES) para determinação do teor de metais.

A Tabela 3.7 apresenta as concentrações de cada metal no *lixiviado não-seletivo* utilizando FAAS e MP-AES. O LNS foi também analisado por FAAS com método de adição padrão para verificar o efeito de matriz.

Tabela 3.7. Quantificação de metais no *lixiviado não-seletivo*.

Metal	(CLNS) / (mg kg^{-1})	(CLNS) / (mg kg^{-1})	(CLNS) / (mg kg^{-1})
	FAAS	MP-AES	FAAS-Adição padrão
Au	$46,0 \pm 0,1$	$48,4 \pm 0,6$	$46,0 \pm 1,2$
Fe	302 ± 2	286 ± 1	292 ± 1
Cu	$(1,31 \pm 0,01) \times 10^4$	$(1,38 \pm 0,01) \times 10^4$	$(1,31 \pm 0,01) \times 10^4$
Ni	635 ± 1	656 ± 2	666 ± 0

As concentrações para todos os metais encontraram-se próximas nas quantificações realizadas por FAAS e por MP-AES, mostrando que o método de determinação de metal no lixiviado apresenta boa exatidão. Além disso, os valores encontrados pela quantificação por método de padrão externo e por adição de padrão mostraram não haver efeito de matriz. Assim, as análises passaram a ser realizadas apenas por FAAS.

Inicialmente, utilizou-se o $\text{SAB L64} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ para a extração de metais no LNS. Os resultados de $\%E^{FS}$ e $\%E^{FI}$ para cada metal são mostrados na Figura 3.13. O ouro foi totalmente extraído, $\%E_{\text{Au}}^{FS} = (101 \pm 1) \%$. Este resultado já era esperado devido aos resultados obtidos anteriormente nos estudos de extração de ouro. Entretanto, os metais concomitantes também apresentaram elevada extração, sendo a $\%E_{\text{Fe}}^{FS} = (103 \pm 3) \%$, a $\%E_{\text{Cu}}^{FS} = (49,0$

$\pm 0,1$) % e a $\%E_{Ni}^{FS} = (30,6 \pm 0,4)$ %, implicando na obtenção de ouro com muito baixa pureza (0,666 %). Assim, a abertura apenas com água régia não é adequada para uma separação/purificação eficiente de ouro.

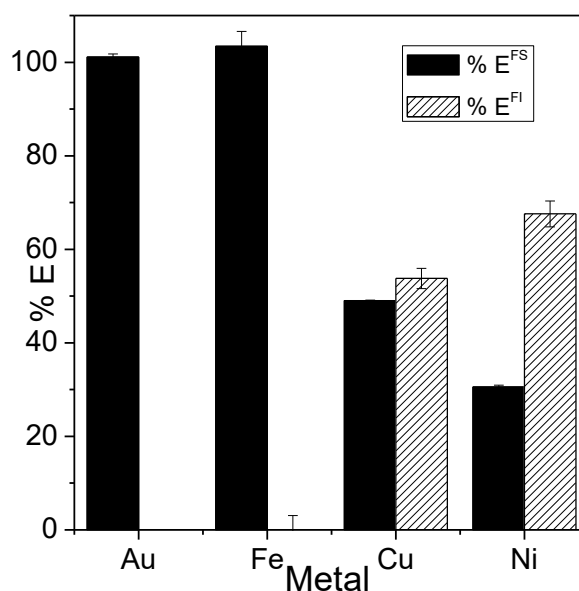


Figura 3.13. Extração de ouro, ferro, cobre e níquel contidos no *lixiviado não-seletivo* usando o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O á 25,0 °C.

Na Tabela 3.8 são mostradas as concentrações de cada metal presente no L1 e L2. No L1 foi encontrado um alto teor de cobre ($9,72 \times 10^3$ mg kg⁻¹) e baixo de ouro (0,802 mg kg⁻¹). No L2 o teor de ouro foi igual a 21,3 mgkg⁻¹. O mesmo valor de ouro foi obtido quando o método com adição padrão foi utilizado para a quantificação do L2, evidenciando que não há efeito de matriz. Assim, na etapa de purificação as medidas foram feitas apenas pelo método de padrão externo utilizando FAAS. A partir desses dois lixiviados (L1 e L2) foi proposto um método para recuperar tanto o ouro quanto o cobre contidos nos processadores, uma vez que ambos são metais de elevado interesse industrial.

Tabela 3.8. Quantificação de metais nos lixiviados 1 e 2.

Metal	(C _{L1}) / (mg kg ⁻¹) FAAS	(C _{L2}) / (mg kg ⁻¹)	(C _{L2}) / (mg kg ⁻¹) FAAS-Adição padrão
Au	0,802 ± 0,005	21,3 ± 0,1	21,3 ± 0,1
Fe	10,5 ± 0,3	30,6 ± 0,8	32,7 ± 0,2
Cu	(9,72 ± 0,01) × 10 ³	(1,45 ± 0,01) × 10 ³	(1,54 ± 0,00) × 10 ³
Ni	(1,92 ± 0,02) × 10 ³	15,6 ± 0,1	16,5 ± 0,0

Os resultados apresentados na Tabela 3.8 indicam que a abertura seletiva foi a melhor opção, uma vez que no L1 o conteúdo de cobre é alto e sua pureza foi igual a 83,4 %. Essa separação de cobre na primeira etapa da abertura seletiva é interessante, pois é possível extrair uma quantidade muito alta de Cu (212 g de Cu por kg de processador) com elevada pureza. A diminuição na concentração de ouro no L2 em comparação com o LNS pode ser justificada pela falta de homogeneidade entre as amostras, ou seja, entre os tipos de processadores.

A recuperação/purificação de ouro a partir do L2 foi realizada através de quatro extrações sequenciais utilizando o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O, sendo que em cada etapa o SAB foi denominado 1, 2, 3 e 4.

A Tabela 3.9 mostra a concentração de metal no L2 (C_{L2}), concentração de metal no SAB1 após a adição do L2 no SAB1 (C_{SAB1}), concentração de metal encontrada após extração para a FS1 (C_{FS1}) e %E^{FS} de cada metal no SAB1 (%E_{SAB1}^{FS1}).

Tabela 3.9. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na primeira extração utilizando o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O.

Metal	C _{L2} / (mg kg ⁻¹)	C _{SAB1} / (mg kg ⁻¹)	C _{FS1} / (mg kg ⁻¹)	%E _{SAB1} ^{FS1} / %
Au	21,3 ± 0,1	17,9 ± 0,0	92,7 ± 0,1	104 ± 0
Fe	30,6 ± 0,8	25,7 ± 0,0	120,9 ± 0,4	94,5 ± 0,4
Cu	(1,45 ± 0,01) × 10 ³	(1,22 ± 0,00) × 10 ³	(1,03 ± 0,01) × 10 ³	17,0 ± 0,2
Ni	15,6 ± 0,1	13,0 ± 0,0	7,86 ± 0,47	12,1 ± 0,7

A Figura 3.14 apresenta a porcentagem de extração dos metais no SAB1. O ouro novamente foi totalmente extraído, %E_{Au}^{FS1} = (104 ± 0) %, mas o ferro também (94,5 ± 0,4) %. Entretanto, cobre e níquel foram extraídos

majoritariamente para a FI, $\%E_{Cu}^{FI1} = (82,2 \pm 1,0)$ e $\%E_{Ni}^{FI1} = (94,4 \pm 0,3) \%$, respectivamente. A pureza do ouro não foi muito boa apresentando um valor igual a 7,13 %. Sendo, necessário, portanto realizar mais etapas de extração a fim de purificar o ouro.

O cobre por sua vez, foi recuperado nessa primeira extração com ótima pureza (98,6 %). Nesta primeira extração foi possível recuperar 18,2 g de cobre por kg de processador na FI.

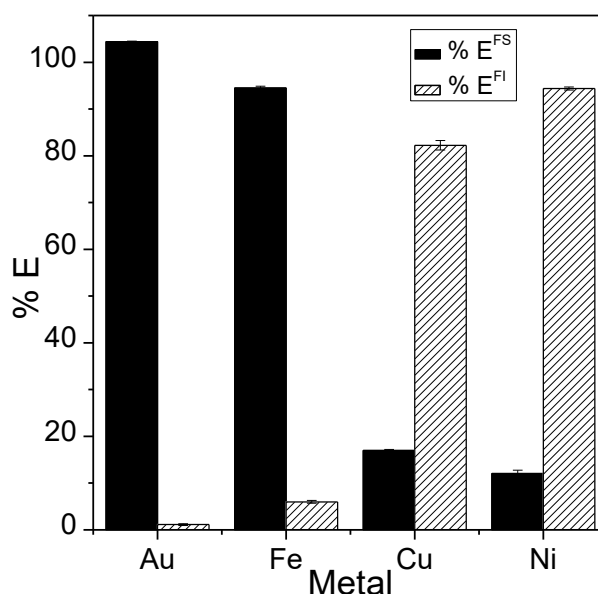


Figura 3.14. Primeira extração de ouro, ferro, cobre e níquel contido no lixiviado 2 utilizando o SAB1 L64 + Li₂SO₄ + H₂O à 25,0 °C.

A Tabela 3.10 mostra a concentração de metal na FS1 (C_{FS1}), concentração de metal no SAB2 após a adição da FS1 no SAB2 (C_{SAB2}), concentração de metal encontrada após extração para a FS2 (C_{FS2}) e $\%E^{FS}$ de cada metal no SAB2 ($\%E_{SAB2}^{FS2}$).

Figura 3.15 apresenta a porcentagem de extração dos metais no SAB2. O ouro foi quantitativamente extraído para a FS2, $\%E_{Au}^{FS2} = (109 \pm 0) \%$, enquanto o ferro foi extraído somente $(19,8 \pm 0,5) \%$ para a FS2. O cobre e níquel ficaram retidos na FI2 com extração igual a $\%E_{Cu}^{FI2} = (88,1 \pm 0,8) \%$ e $\%E_{Ni}^{FI2} = (81,5 \pm 2,1) \%$, respectivamente. Nessa segunda extração foi possível recuperar 0,323 g de ouro por kg de processador com uma pureza

de 34,9 %. Enquanto, 2,89 g de cobre por kg de processador com uma pureza de 88,9 % foi recuperado na FI.

Tabela 3.10. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na segunda extração utilizando o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O.

Metal	C _{FS1} / (mg kg ⁻¹)	C _{SAB2} / (mg kg ⁻¹)	C _{FS2} / (mg kg ⁻¹)	%E _{SAB2} ^{FS2} / %
Au	92,7 ± 0,1	17,4 ± 0,0	104 ± 0	109 ± 0
Fe	120,9 ± 0,4	22,5 ± 0,1	24,5 ± 0,4	19,8 ± 0,5
Cu	(1,03±0,01) × 10 ³	193 ± 2	143 ± 1	13,6 ± 0,3
Ni	7,86 ± 0,47	1,47 ± 0,09	1,45 ± 0,01	18,1 ± 1,3

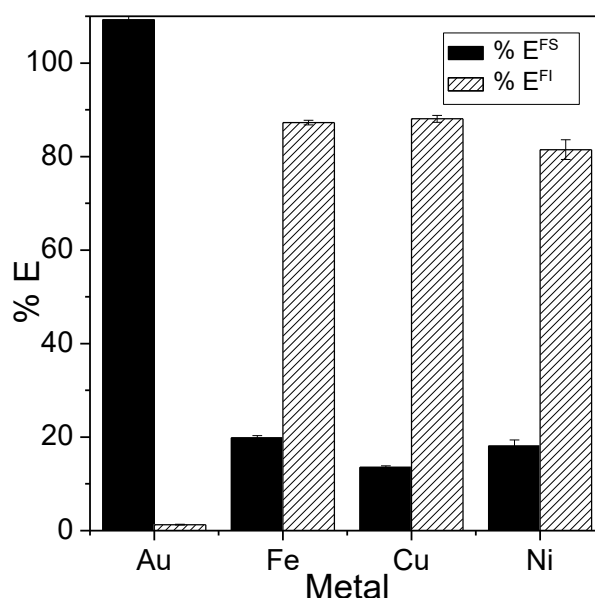


Figura 3.15. Segunda extração de ouro, ferro, cobre e níquel utilizando o SAB2 L64 + Li₂SO₄ + H₂O à 25,0 °C.

Visando melhorar a pureza do ouro uma terceira extração foi realizada. A Tabela 3.11 mostra a concentração de metal na FS2 (C_{FS2}), concentração de metal no SAB3 após a adição da FS2 no SAB3 (C_{SAB3}), concentração de metal encontrada após extração para a FS3 (C_{FS3}) e %E^{FS} de cada metal no SAB3 (%E_{SAB3}^{FS3}).

Tabela 3.11. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na terceira extração utilizando o SAB L64 + Li₂SO₄ + H₂O.

Metal	C _{FS2} / (mg kg ⁻¹)	C _{SAB3} / (mg kg ⁻¹)	C _{FS3} / (mg kg ⁻¹)	%E _{SAB3} ^{FS3} / %
Au	104 ± 0	52,2 ± 0,2	106 ± 2,0	102 ± 2
Fe	24,5 ± 0,4	12,3 ± 0,0	8,69 ± 0,1	35,5 ± 1,7
Cu	143 ± 1	71,5 ± 0,3	30,6 ± 0,2	21,4 ± 0,2
Ni	1,45 ± 0,01	0,725 ± 0,005	n.e.*	n.e.

* Não encontrada

A Figura 3.16 apresenta a porcentagem de extração dos metais em SAB3. Na terceira extração, novamente o ouro é quantitativamente extraído, %E_{Au}^{FS3} = (102 ± 2) %, enquanto uma pequena quantidade de ferro ainda é extraída, %E_{Fe}^{FS3} = (35,5 ± 1,7) %. Cobre e níquel, entretanto são mantidos na FI3, com extração %E_{Cu}^{FI3} = (80,5 ± 1,1) % e %E_{Ni}^{FI3} = (102 ± 2) %, respectivamente. Nessa terceira etapa todo níquel adicionado no sistema permaneceu na FI3, ou seja, foi possível eliminar este metal concomitante da FS3, na qual o ouro é extraído. Como todo o ouro foi extraído, foi possível recuperar 0,288 g de ouro por kg de processador, mas uma pureza bem maior de 69,8 %. Quanto ao cobre obteve-se 0,314 g de cobre por kg de processador, com pureza de 86,9 %.

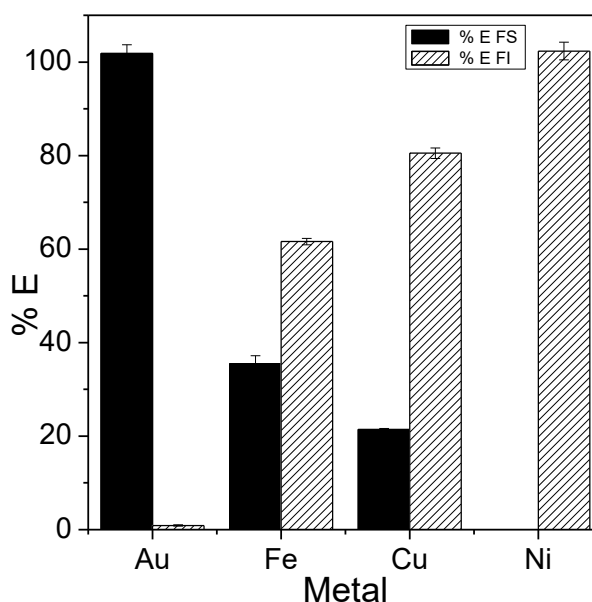


Figura 3.16. Terceira extração de ouro, ferro, cobre e níquel utilizando o SAB3 L64 + Li₂SO₄ + H₂O à 25,0 °C.

A metodologia proposta foi eficiente para recuperação de ouro com uma pureza elevada, porém, buscando melhorar a pureza do ouro realizou-se uma quarta extração.

A Tabela 3.12 mostra a concentração de metal na FS3 (C_{FS3}), concentração de metal no SAB4 após a adição da FS3 no SAB4 (C_{SAB4}), concentração de metal encontrada após extração para a FS4 (C_{FS4}) e $\%E^{FS}$ de cada metal no SAB3 ($\%E_{SAB4}^{FS4}$).

Tabela 3.12. Concentrações de metais e porcentagem de extração obtidas na quarta extração utilizando o SAB L64 + Li_2SO_4 + H_2O .

Metal	C_{FS3} / (mg kg ⁻¹)	C_{SAB4} / (mg kg ⁻¹)	C_{FS4} / (mg kg ⁻¹)	$\%E_{SAB4}^{FS4}$ / %
Au	106± 2,0	53,3±0,0	161±3	101 ± 1
Fe	8,69±0,1	4,34±0,00	4,62±0,02	35,4 ± 2
Cu	30,6±0,2	15,4±0,1	4,43±0,01	9,65±0,43

Figura 3.17 apresenta a porcentagem de extração dos metais em SAB4. Após a quarta etapa de extração, a $\%E_{Au}^{FS4} = (101 \pm 1) \%$ e a $\%E_{Cu}^{FI4} = (81,0 \pm 1,2) \%$.

O ouro foi recuperado com excelente pureza de 93,0 %, sendo possível recuperar um total de 0,269 g de ouro por 1,00 kg de processador após as quatro extrações. Já o cobre recuperado foi 0,00884 g de Cu por 1,00 kg com 80,5 % de pureza.

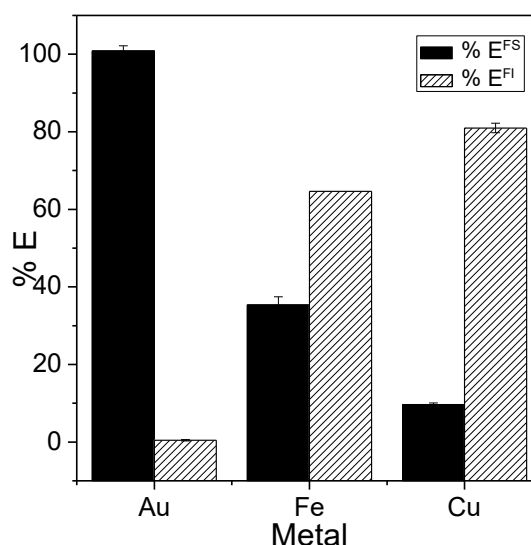
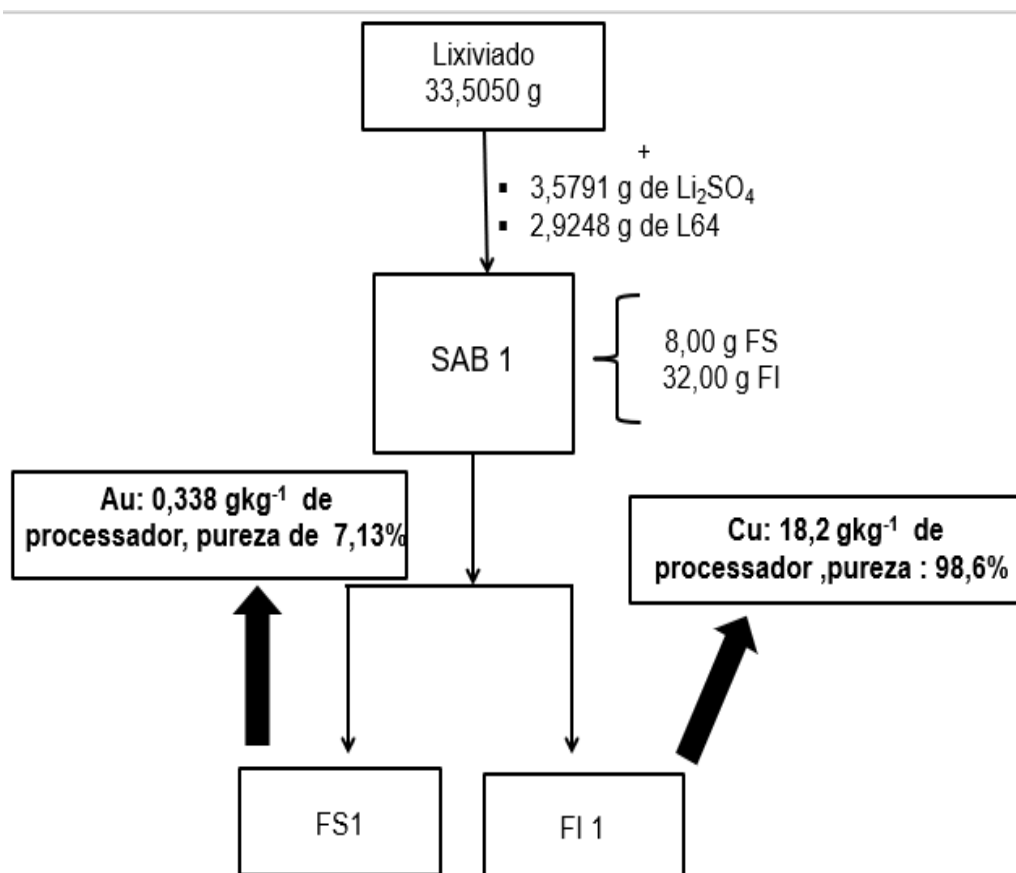
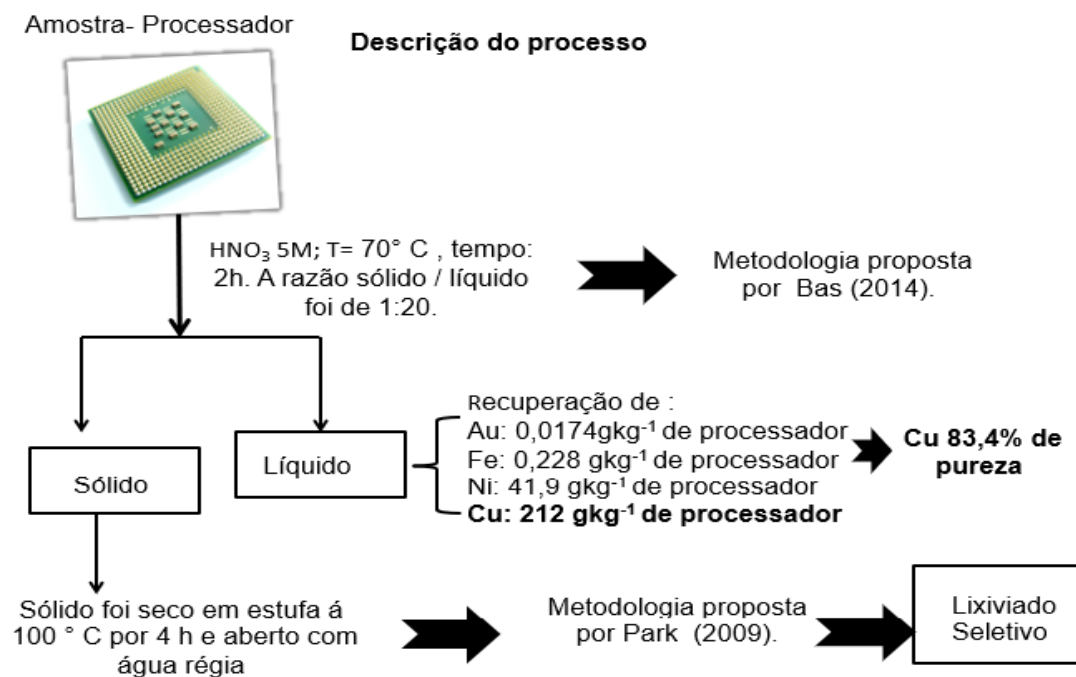
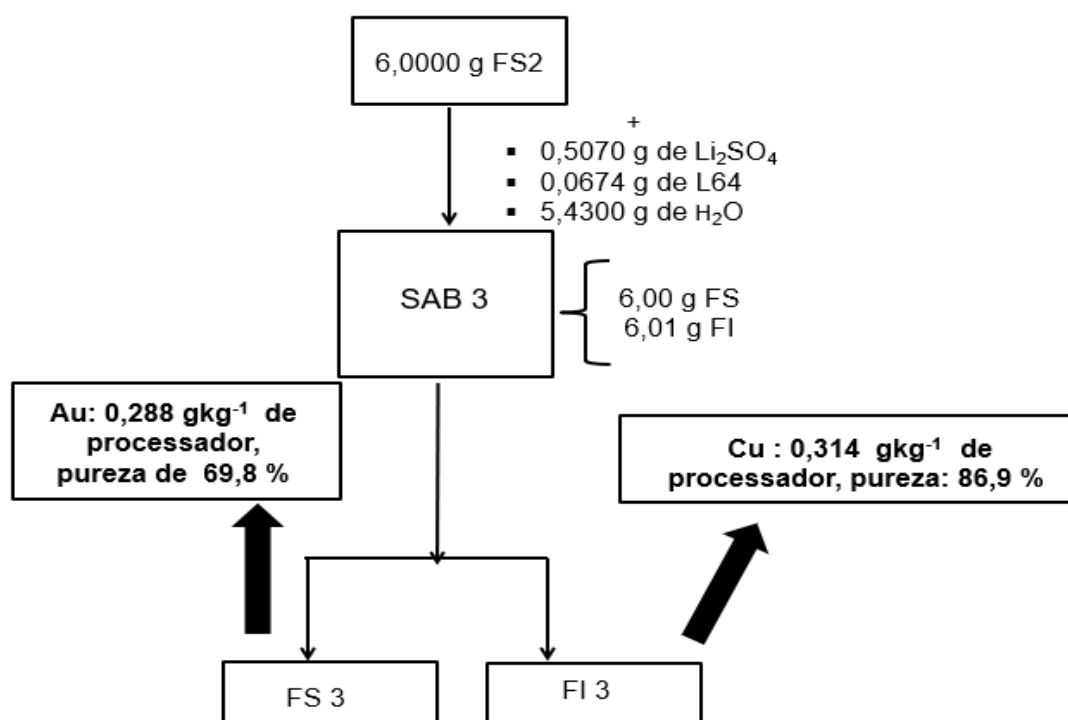
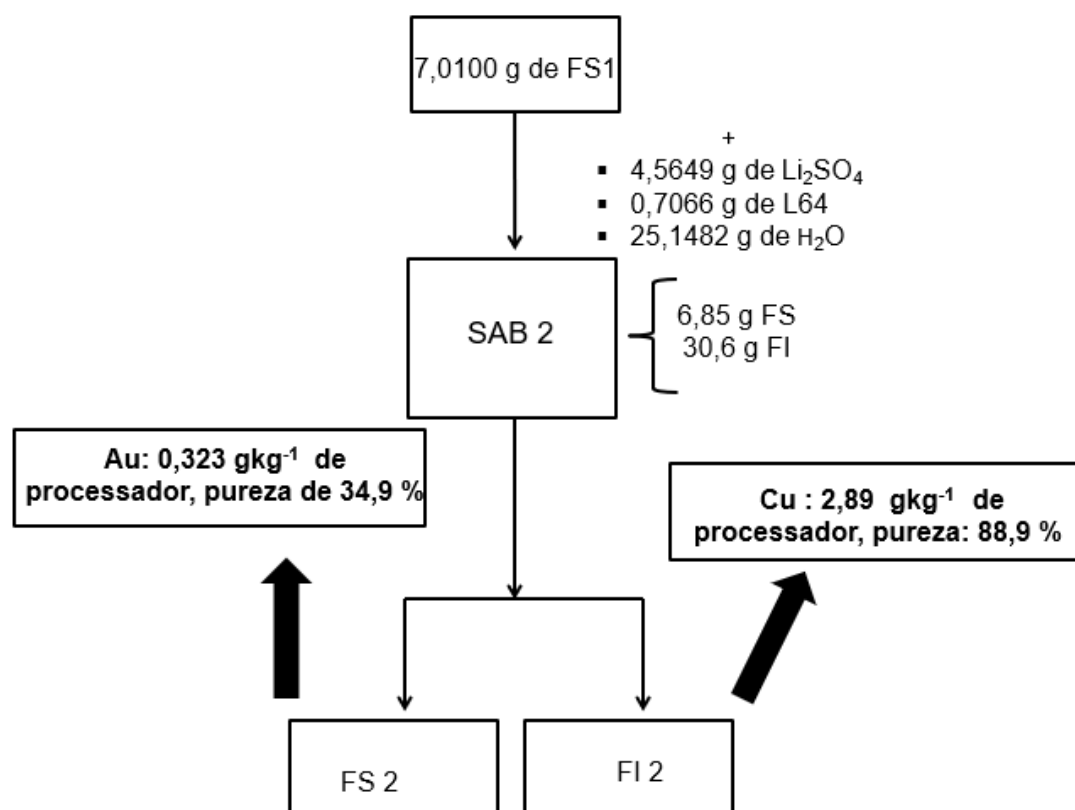
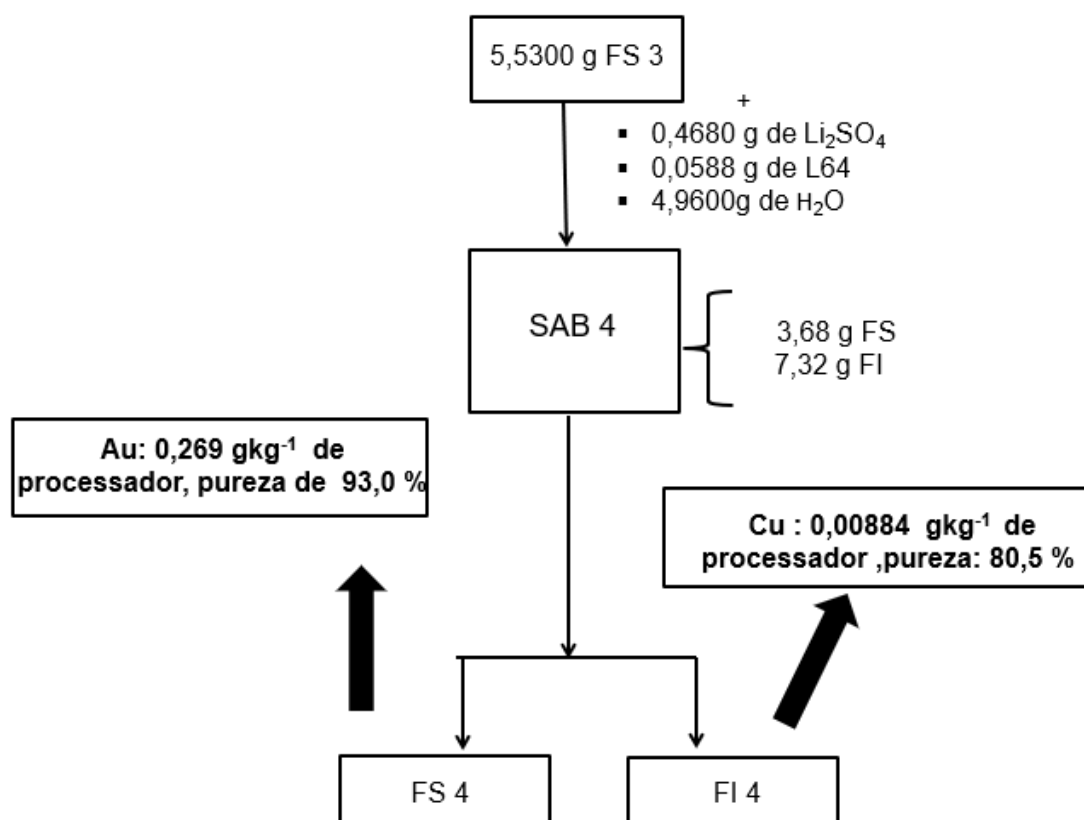


Figura 3.17. Quarta extração de ouro, ferro e cobre utilizando SAB4 L64 + Li_2SO_4 + H_2O à 25,0 °C.

A rota proposta para recuperação/ purificação de ouro e cobre é apresentada abaixo.







3.4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi demonstrado que o SAB formado por copolímero e sal é capaz de extrair ouro sem o uso de solventes orgânicos ou qualquer extratante. O ouro é totalmente extraído para a fase rica em macromolécula (FS). A extração de ouro para a FS foi influenciada pelo tipo de ânion e pelo cátion formador do SAB porém, a hidrofobicidade do copolímero não afetou consideravelmente a extração. Embora todos os SAB utilizados neste estudo apresentassem potencial para a recuperação de ouro, o sistema L64+ Li_2SO_4 + H_2O foi responsável pela extração total de ouro, $\%E_{Au}^{FS} = (100 \pm 0) \%$, com um menor custo. Portanto, foi desenvolvido um método para recuperar ouro e cobre de processadores de computadores descartados utilizando o SAB L64+ Li_2SO_4 + H_2O , sendo necessário para isto quatro extrações sequenciais.

A recuperação/purificação de ouro a partir de fontes secundárias foi realizada com sucesso na ausência de extratante, permitindo também a recuperação de cobre com elevada pureza. Após completa extração, foi possível recuperar 0,269 g de ouro por 1,00 kg de processador, com pureza igual a 93,0 % e 233 g de cobre por 1,00 kg de processador com diferentes purezas.

O método de extração proposto mostrou-se eficiente para recuperar ouro e cobre contidos em materiais eletrônicos, apresentando recuperação de ambos os metais com mínimo de impurezas. O SAB é uma alternativa eficiente para extrair metais e pode substituir a extração líquido-líquido tradicional para recuperação/purificação de ouro atendendo assim aos princípios da química verde.

3.5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] F. Habashi, Gold – An historical introduction, 4528 (1991).
- [2] P.J. Forshaw, “Chemistry, That Starry Science” - Early Modern Conjunctions of Astrology and Alchemy, in: N. Campion, L. Greene, S. Centre (Eds.), Sky Symb., 1th ed., 2013: pp. 143–147.
- [3] A.E. Waite, The hermetic and alchemical writings of Paracelsus, Vol.I, 1891.
- [4] W.G. Council, Gold Demand, (2018) 1–15.
<https://www.gold.org/research/gold-demand-trends/gold-demand-trends-q1-2018>.
- [5] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed., 2003.
- [6] S. Syed, Recovery of gold from secondary sources-A review, Hydrometallurgy. 115–116 (2012) 30–51.
- [7] R. Zinke, W.Werkheiser, Mineral Commodity Summaries, 2018.
- [8] Q. Yi, R. Fan, F. Xie, H. Min, Q. Zhang, Z. Luo, Selective recovery of Au (III) and Pd (II) from waste PCBs using ethylenediamine modified persimmon tannin adsorbent, Procedia Environ. Sci. 31 (2016) 185–194.
- [9] R. Cayumil, R. Khanna, R. Rajarao, P.S. Mukherjee, V. Sahajwalla, Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste, Waste Manag. 57 (2016) 121–130.
- [10] A. Priya, S. Hait, Toxicity characterization of metals from various waste printed circuit boards, Process Saf. Environ. Prot. 116 (2018) 74–81.
- [11] A. Yoshida, A. Terazono, F. Ballesteros, D.Q. Nguyen, S. Sukandar, M. Kojima, S. Sakata, E-waste recycling processes in Indonesia, the Philippines, and Vietnam: A case study of cathode ray tube TVs and monitors, Resour. Conserv. Recycl. 106 (2016) 48–58.
- [12] A.E. Peres, A.P. Chaves, F.A.F. Lins, M.L. Torem, Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente, in: 2002.

- [13] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 228–256.
- [14] Z. Ye, F. Yang, Y. Qiu, N. Chen, W. Lin, The debrominated and lightweight oil generated from two stage pyrolysis of WPCBs by using compound chemical additives, *Process Saf. Environ. Prot.* 116 (2018) 654–662.
- [15] P. Zhou, Z. Zheng, Technological process for extracting gold, silver and palladium from electronic industry waste, 2005.
- [16] J. Beigbeder, D. Perrin, J.M. Lopez, J.F. Mascaro, Resources , Conservation and Recycling Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices, 78 (2013) 105–114.
- [17] Y. Lu, Z. Xu, Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective, *Resour. Conserv. Recycl.* 113 (2016) 28–39.
- [18] Y.J. Park, D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1152–1158.
- [19] C.-H. Lee, C.-T. Chang, K.-S. Fan, T.-C. Chang, An overview of recycling and treatment of scrap computers, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 93–100.
- [20] K.M. Habib Al Razi, Resourceful recycling process of waste desktop computers: A review study, *Resour. Conserv. Recycl.* 110 (2016) 30–47..
- [21] A. Alzate, M.E. López, C. Serna, Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate, *Waste Manag.* 57 (2016) 113–120.
- [22] S.S. Suresh, S. Bonda, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review on computer waste with its special insight to toxic elements , segregation and recycling techniques, *Process Saf. Environ. Prot.* 116 (2018) 477–493.

- [23] D. Williams, P. Drake, Recovery of precious metals from eletronic scrap, *Precious Met.* 1982. (1983) 555–565.
- [24] J. chun Lee, H. Teak, J. Yoo, Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea, 50 (2007) 380–397.
- [25] C.A. Fleming, Hydrometallurgy of precious metals recovery, 30 (1992) 127–162.
- [26] Y. Han, J. Wu, C. Cheng, D. Nagarajan, C. Lee, Y. Li, Y. Lo, J. Chang, Recovery of gold from industrial wastewater by extracellular proteins obtained from a thermophilic bacterium *Tepidimonas fonticaldi* AT-A2, *Bioresour. Technol.* 239 (2017) 160–170.
- [27] G. Natarajan, Y. Ting, Bioresource Technology Pretreatment of e-waste and mutation of alkali-tolerant cyanogenic bacteria promote gold biorecovery, *Bioresour. Technol.* 152 (2014) 80–85.
- [28] X. Ju, K. Igarashi, S. Miyashita, H. Mitsuhashi, K. Inagaki, S. Fujii, H. Sawada, T. Kuwabara, A. Minoda, Bioresource Technology Effective and selective recovery of gold and palladium ions from metal wastewater using a sulfothermophilic red alga , *Galdieria sulphuraria*, *Bioresour. Technol.* 211 (2016) 759–764.
- [29] X. Yang, X. Li, K. Huang, Q. Wei, Z. Huang, J. Chen, Q. Xie, Solvent extraction of gold(I) from alkaline cyanide solutions by the cetylpyridinium bromide/tributylphosphate system, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1068–1072.
- [30] X.-P. Luo, Q. Yan, H.-Q. Peng, Solvent extraction of gold from polysulfide solution, *Hydrometallurgy.* 82 (2006) 144–149.
- [31] K.F. Lam, C.M. Fong, K.L. Yeung, G. Mckay, Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 185–195.
- [32] H. Koyanaka, K. Takeuchi, C.K. Loong, Gold recovery from parts-per-trillion-level aqueous solutions by a nanostructured Mn_2O_3 adsorbent, *Sep. Purif. Technol.* 43 (2005) 9–15.

- [33] R. Navarro, I. Saucedo, M.A. Lira, E. Guibal, Gold(III) recovery from HCl solutions using amberlite XAD-7 impregnated with an ionic liquid (cyphos IL-101), *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1950–1962.
- [34] M. Piłśniak, A.W. Trochimczuk, W. Apostoluk, The uptake of gold(I) from ammonia leaching solution by imidazole containing polymeric resins, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1099–1119.
- [35] P. Navarro, R. Alvarez, C. Vargas, F.J. Alguacil, On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal–thiosulphate solutions, *Miner. Eng.* 17 (2004) 825–831.
- [36] H.Y. Lee, S.G. Kim, J.K. Oh, Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al, and Fe powders from acid thiourea solutions, *Can. Metall. Q.* 36 (1997) 149–155.
- [37] T.G. Chapman, F.W. McQuiston, Recovery of gold or silver. US Patent, US2545239 (C01G 5/00)., 1951.
- [38] B.C. Choudhary, D. Paul, A.U. Borse, D.J. Garole, Surface functionalized biomass for adsorption and recovery of gold from electronic scrap and refinery wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018) 260–270.
- [39] A. Sheel, D. Pant, Bioresource Technology Recovery of gold from electronic waste using chemical assisted microbial biosorption (hybrid) technique, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 1189–1192.
- [40] E. Kim, M. Kim, J. Lee, B.D. Pandey, Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process, *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 206–215.
- [41] B. Jung, Y. Park, J.W. An, S. Kim, T. Tran, M.J. Kim, Hydrometallurgy Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di- N -butyl ether (dibutyl carbitol), *Hydrometallurgy.* 95 (2009) 262–266.
- [42] H.C. Erythropel, J.B. Zimmerman, T.M. de Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C.H. Lam, A.W. Lounsbury, K.E. Mellor, N.Z. Janković, Q. Tu, L.N. Pincus, M.M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D.L. Plata, P.T. Anastas,

The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles, *Green Chem.* 20 (2018) 1919–2160.

- [43] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Liquid – liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, 62 (2008) 687–693.
- [44] V.Lacerda, A.B. Mageste, I.J.B. Santos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Separation of Cd and Ni from Ni – Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems, 193 (2009) 908–913.
- [45] S. Leite, P. Luis, G. Carvalho, L.R.Lemos, A.B.Mageste, G.D.Rodrigues, Hydrometallurgy Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems, *Hydrometallurgy*. 169 (2017) 245–252.
- [46] W. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 346–352.
- [47] Y. Zhang, T. Sun, Q. Hou, Q. Guo, T. Lu, Y. Guo, C. Yan, A green method for extracting molybdenum (VI) from aqueous solution with aqueous two-phase system without any extractant, *Sep. Purif. Technol.* 169 (2016) 151–157.
- [48] G. Khayati, H.G. Gilani, Z. Safari Keyvani, Extraction of Cu(II) ions from aqueous media using PEG/Sulphate salt aqueous two-phase system, *Sep. Sci. Technol.* 51 (2016) 601–608.
- [49] A. Hamta, M.R. Dehghani, Application of polyethylene glycol based aqueous two-phase systems for extraction of heavy metals, *J. Mol. Liq.* 231 (2017) 20–24.
- [50] Y. Chen, H. Wang, Y. Pei, J. Wang, A green separation strategy for neodymium (III) from cobalt (II) and nickel (II) using an ionic liquid-based aqueous two-phase system, *Talanta*. 182 (2018) 450–455.

- [51] P.R. Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction : A green chemistry approach, 193 (2011) 311–318.
- [52] G.D.Rodrigues, L.R. Lemos, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Monosegmented Flow Analysis Exploiting Aqueous Two-phase Systems for the Determination of Cobalt, 28 (2012).
- [53] L.R. Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Copper recovery from ore by liquid – liquid extraction using aqueous two-phase system, J. Hazard. Mater. 237–238 (2012) 209–214.
- [54] G.D.Rodrigues, L.R.Lemos, L.H.M.da Silva, M.C.H. da Silva, Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt , nickel and cadmium, J. Chromatogr. A. 1279 (2013) 13–19.
- [55] L.R. Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems, Sep. Purif. Technol. 115 (2013) 107–113.
- [56] P.R. Patrício, R.C. Cunha, S.J.R. Vargas, Y.L. Coelho, L.H. Mendes, M.C. Hespanhol, Chromium speciation using aqueous biphasic systems : Development and mechanistic aspects, Sep. Purif. Technol. 158 (2016) 144–154.
- [57] R.C. da Cunha, P.R. Patrício, S.J.R. Vargas, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green recovery of mercury from domestic and industrial waste, J. Hazard. Mater. 304 (2016) 417–424.
- [58] L.H. Santos, P.L.G. Carvalho, G.D. Rodrigues, M.B. Mansur, Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS), Hydrometallurgy. 156 (2015) 259–263.

- [59] P.R. Patrício, A.C.G. Veloso, R.M.M. de Carvalho, J.C. Quintão, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Liquid-liquid equilibrium of the ternary ammonium salt + poly(propylene glycol) + water system, *Fluid Phase Equilib.* 442 (2017) 96–103.
- [60] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, L.Teixeira, V.M.de Andrade, Liquid - Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64 , Poly (ethylene oxide- b -propylene oxide- b -ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278 . 15 to 298 . 15) K, *J. Chem. Eng.* 54 (2009) 1894–1898.
- [61] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M.M. de Carvalho, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64 – salt interaction and Othmer – Tobias , NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 9–15.
- [62] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 620–625.
- [63] M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, J.A. Júnior, R.O. Guimarães, J.P. Martins, Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 2260–2264.
- [64] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, P.R. Patrício, J.S.R. 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.
- [65] L.R. Lemos, I.J.B.Santos, G.D. Rodrigues, G.M.D. Ferreira, L.H.M. da Silva, M.C.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.* 3 (2010) 1193–1199.

- [66] Y.J. Park, D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, 164 (2009) 1152–1158.
- [67] A.D. Bas, H. Deveci, E.Y. Yazici, Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching, Sep. Purif. Technol. 130 (2014) 151–159.
- [68] T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorob'eva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov, Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer, Mikrochim. Acta. 84 (1984) 449–458.
- [69] 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.
- [70] M.F.B. Mota, E.M. Gama, G.D. Rodrigues, Optimization and validation of an environmentally friendly method for zinc determination in new and used lubricating oil samples, Anal. M. (2016) 8435–8442.
- [71] L.H.M. da Silva, W. Loh, Calorimetric Investigation of the Formation of Aqueous Two-Phase Systems in Ternary Mixtures of Water, Poly(ethylene oxide) and Electrolytes (Or Dextran), J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 10069–10073.
- [72] M.J. Nicol, C.A. Fleming, R.L. Paul, The Chemistry of the Extraction of Gold, 1980.
- [73] I. V Mironov, E. v Makotchenko, The Hydrolysis of AuCl_4^- and the Stability of Aquachlorohydroxocomplexes of Gold (III) in Aqueous Solution, J. Solution Chem. 38 (2009) 725–737.
- [74] O. Barbosa-Filho, J. Monhemius, Thermochemistry of thiocyanate systems for leaching gold and silver ores., Precious Met. 89 (1989) 307–339.
- [75] O. Barbosa-Filho, J. Monhemius, Leaching of gold in thiocyanate solutions — Part 1: chemistry and thermodynamics, Trans. Inst. Min. Metall. C103 (1994) C105–C110.

- [76] O. Barbosa-Filho, J. Monhemius, Leaching of gold in thiocyanate solutions — Part 2: redox process in iron (III)-thiocyanate solutions, Trans. Inst. Min. Metall. C 103 (1994) C111–C116.
- [77] O. Barbosa-Filho, J. Monhemius, Leaching of gold in thiocyanate solutions — Part 3: rates and mechanism of gold dissolution, Trans. Inst. Min. Metall. C 103 (1994) C117–C125.
- [78] L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, R.A.N. Aquino, K.R. Francisco, M.V.C. Cardoso, L.A. Minim, J.S.R. Coimbra, Nitroprusside-PEO Enthalpic Interaction as a Driving Force for Partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ Anion in Aqueous Two-Phase Systems Formed by Poly(ethylene oxide) and Sulfate Salts, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 23540–23546.
- [79] A. Vogel, Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. 5th edn, 5^a edition, 1981.

4. CONCLUSÕES GERAIS

Um método ambientalmente seguro foi desenvolvido para a recuperação de ouro a partir de fontes secundárias. Sistemas aquosos bifásicos formados por macromolécula e eletrólito foram eficientes para separar ouro de outros metais concomitantes sem a utilização de solventes orgânicos ou qualquer extratante.

Além disso, novos dados de equilíbrio envolvendo macromoléculas e sais de tiocianato na temperatura de 25,0°C e em diferentes valores de CLA foram determinados, sendo esse sal de grande interesse para extração de íons metálicos. Resultados interessantes foram obtidos uma vez que alguns dos sistemas apresentaram o comportamento de inversão de fases.

Observou-se o cátion e a macromolécula formadores do sistema apresentaram acentuada influência na formação da região bifásica e os resultados apresentados ampliam o número de sistemas existentes e contribui para o aumento das aplicações do SAB na área de extração e/ou purificação tendo em vista que são constituídos por tiocianatos, tipicamente usados na complexação de metais.

Quanto ao ouro, seu comportamento de extração foi afetado pelo ânion e pelo cátion formadores do sistema porém, foi pouco afetado pela natureza da macromolécula.

O sistema L64+ Li_2SO_4 + H_2O foi responsável pela extração total de ouro, $\%E_{\text{Au}}^{\text{FS}} = (100 \pm 0) \%$, com um menor custo. Portanto, foi desenvolvido um método para recuperação de ouro e cobre de lixo eletrônico, especificamente em processadores de computador, gerando valor agregado á esse tipo de resíduo.

A recuperação de ouro foi realizada com sucesso na ausência de extratante, permitindo também a recuperação de cobre com elevada pureza. Após toda etapa de extração, foi possível recuperar 0,269 g de ouro por 1,00 kg de processador, com pureza igual a 93,0 % e diferentes alíquotas de Cu com elevada pureza.

Os resultados obtidos neste trabalho foram importantes para ajudar a esclarecer os mecanismos que governam a extração de íons metálicos no

SAB e permitiram o desenvolvimento de um método verde, barato e simples para a recuperação de dois metais de grande valor industrial.

ANEXO

Tabela A.1 Dados das curvas analíticas obtidos no estudo de extração de ouro.

SAB	CLA/ %(m/m)	Equação da reta	R ²
L64 + NaSCN + H ₂ O	31,47	Y= 0,04171x - 7,816x10 ⁻⁴	0,9996
L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	31,25	Y=0,03977x - 1,153x10 ⁻⁴	0,9999
L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	33,55	Y=0,04266 x - 1,188x10 ⁻⁴	0,9999
L64 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	36,58	Y= 0,04284 x + 2,793x10 ⁻⁴	0,9997
L35 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	43,77	Y=0,03818 x - 2,300x10 ⁻³	0,9975
L35 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	46,77	Y= 0,03492x - 3,200x10 ⁻³	0,9976
L35 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	34,78	Y=0,04109 x + 4,007x10 ⁻⁶	0,9999
L35 +(NH ₄) ₂ C ₆ H ₆ O ₇ + H ₂ O	42,11	Y=0,03989 x - 1,340x10 ⁻³	0,9978