

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



## **Extracção por Solventes na Recuperação de Platina e Paládio**

Pedro Filipe Gonçalves Rodrigues

**Mestrado em Química**  
Especialização em Química

Dissertação orientada por:  
Doutora Ana Paula Paiva

2024

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Doutora Ana Paula Pereira Paiva, pela disponibilidade, paciência, amabilidade e compreensão com que sempre me tratou, na qualidade de professora ao longo do meu percurso académico, e principalmente como orientadora no trabalho desenvolvido no Projecto de final de Licenciatura e na dissertação de Mestrado.

À Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, em especial ao Departamento de Química e Bioquímica, do qual me orgulho de ter feito parte.

À Professora Doutora Maria José Brito, pela realização dos espectros RMN e pelo conhecimento transmitido na sua análise.

À Professora Doutora Maria da Soledade Santos, por me ter cedido o equipamento de UV-Vis, e pelos ensinamentos transmitidos.

À Professora Doutora Helena Maria Gaspar, um especial agradecimento pela disponibilidade com que cedeu-me o seu laboratório para as análises LC-MS, e pelo conhecimento que me transmitiu neste período.

À Investigadora Doutora Cristina Moiteiro, pelo apoio no manuseamento do azoto líquido.

À Investigadora Doutora Conceição Oliveira, do Instituto Superior Técnico, um especial agradecimento pela análise das amostras por HPLC-DAD-MS e HPLC-HRMS/MS, e pelo conhecimento transmitido neste período.

Ao Professor Doutor Nuno Neng, pela disponibilidade e conhecimento transmitido da técnica de espectrometria de absorção atómica.

À Mestre Carla Rodrigues, do Laboratório de Análises da REQUIMTE, da Universidade Nova de Lisboa, pelas análises intermináveis das amostras por ICP-AES.

Aos amigos e colegas de curso, Henrique Costa e Duarte Borralho, pelo companheirismo durante estes anos.

Por último e não menos importante, agradeço à minha família, em particular aos meus pais, sem a ajuda dos quais nada disto seria possível. Espero um dia conseguir retribuir tudo o que fazem e fizeram por mim.

# Objectivos do Estudo

A presente dissertação de Mestrado teve como principais objectivos:

- ✓ Síntese e caracterização de dois novos compostos orgânicos (diamidas), derivados de tiodiglicolamida (**DMDCHTDPA**) e ditiodiglicolamida (**Di-Sulfide**), e a avaliação da sua capacidade extractiva para a recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas;
- ✓ Desenvolvimento e consequente optimização de esquemas de extracção por solventes (ES) em condições modelo, que permitam a recuperação eficiente e selectiva de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas quando na presença de diversos contaminantes metálicos;
- ✓ Aplicação dos esquemas de ES optimizados para a recuperação de Pd(II) de lixívias reais provenientes do tratamento hidrometalúrgico de catalisadores petroquímicos e automóveis.

# Resumo

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação teve como objecto de estudo a etapa de extracção por solventes (ES) de uma abordagem hidrometalúrgica, na qual dois novos extractantes foram testados para a recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas modelo e reais. As diamidas foram sintetizadas com sucesso e a sua caracterização foi realizada através de diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas:

- 1) Derivado de tiodiglicolamida *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodipropanamida (**DMDCHTDPA**);
- 2) Derivado de ditiodiglicolamida *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexilditiodipropanamida (*Di-Sulfide*).

Os testes preliminares demonstraram que a **DMDCHTDPA** em tolueno possui uma capacidade extractiva praticamente total ao longo da gama de [HCl] testadas, ao contrário do *Di-Sulfide*. De seguida, estudaram-se diversos parâmetros experimentais, como: o tempo de contacto necessário para se atingir o equilíbrio, a [extractante] na fase orgânica e o solvente usado na sua diluição. A aplicabilidade e robustez da **DMDCHTDPA** em sistemas hidrometalúrgicos avaliou-se através do estudo da sua capacidade de reutilização, que se revelou completa e estável ao longo dos ciclos de extracção/reextracção realizados. As isotérmicas de equilíbrio traçadas demonstram que a **DMDCHTDPA** exibe uma boa capacidade de carregamento em Pd(II).

O estudo da influência da acidez ( $[H^+]$ ) e da concentração de iões cloreto ( $[Cl^-]$ ) da fase aquosa, em conjunto com as informações recolhidas nos estudos complementares prévios, apontam para a formação mais provável de complexos organometálicos Pd(II):DMDCHTDPA de composição 1:2, do tipo  $[PdCl_2 \cdot L_2]$ , através de uma reacção de troca de ligandos. Na presença de outros metais, a **DMDCHTDPA** é eficiente, mas não totalmente selectiva, para a extracção de Pd(II), ainda que a sua capacidade extractiva para as outras espécies seja diminuta. Este comportamento mantém-se em condições reais.

O comportamento da **DMDCHTDPA** em tolueno não difere muito do relatado para tiodiglicolamidas de estrutura similar, previamente trabalhadas por este grupo de investigação, pelo que a co-extracção de Al(III) em condições reais continua a ser um problema.

**Palavras-Chave:** PGMs, Pd(II), tiodiglicolamidas, extracção líquido-líquido, catalisadores.

# Abstract

The research conducted within the framework of this dissertation focused on the solvent extraction (SX) phase of a hydrometallurgical process, wherein two novel extractants were evaluated for the recovery of Pd(II) from both model and real acidic chloride solutions. The diamides were synthesized and their characterization was carried out using various chromatographic and spectroscopic techniques:

- 1) Thiodiglycolamide derivative *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dicyclohexylthiodipropanamide (**DMDCHTDPA**);
- 2) Dithiodiglycolamide derivative *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dicyclohexyldithiodipropanamide (*Di-Sulfide*).

Preliminary tests indicated that only **DMDCHTDPA** in toluene has near-complete extractive capacity across the range of [HCl] tested. Several experimental parameters were investigated, including the contact time required to reach equilibrium, the [extractant] in the organic phase, and the solvent employed for its dilution. The applicability of **DMDCHTDPA** in hydrometallurgical systems was assessed by examining its reusability, which remained complete and stable throughout the extraction/reextraction cycles performed. Equilibrium isotherms obtained describe **DMDCHTDPA** as having a good Pd(II) loading capacity.

The investigation into the influence of acidity ( $[H^+]$ ) and chloride ion concentration ( $[Cl^-]$ ) in the aqueous phase, combined with data from prior complementary studies, points out to the formation of 1:2 Pd(II):DMDCHTDPA organometallic species ( $[PdCl_2 \cdot L_2]$ ), established via complexation reaction by ligand exchange. In the presence of other metals, **DMDCHTDPA** demonstrates efficiency, albeit not complete selectivity, for the extraction of Pd(II), while its extractive capacity for other species remains minimal. This behavior persists when using real leach solutions.

As previously documented for similarly structured thiodiglycolamide derivatives, **DMDCHTDPA** in toluene exhibits some affinity to Al(III) under real conditions, which inhibits the Pd(II) interaction with the stripping agents, decreasing the overall efficiency of the process.

**Keywords: PGMs, Pd(II), thiodiglycolamide, liquid-liquid extraction, catalysts.**

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>I</b>
<b>Objectivos do Estudo</b> .....	<b>II</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IV</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>VII</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>X</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	<b>XVII</b>
1. Introdução .....	2
1.1. Alterações Climáticas Antropogénicas? .....	2
1.2. Efeito de Estufa – Causas, Efeitos e Impactos.....	2
1.3. Combate às Alterações Climáticas .....	4
1.4. Transição Energética – Energias Verdes .....	6
1.5. <i>Critical Raw Materials</i> .....	7
2. Metais do Grupo da Platina .....	10
2.1. Definições, Propriedades e Aplicações.....	10
2.2. Recuperação de PGMs de fontes secundárias.....	12
2.2.1. Processos Pirometalúrgicos.....	13
2.2.2. Processos Hidrometalúrgicos .....	15
3. Métodos Experimentais .....	26
3.1. Síntese de Extractantes Orgânicos.....	26
3.2. Extracção por Solventes – Soluções Modelo .....	27
3.2.1. Cinética da Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA.....	29
3.2.2. Influência da Concentração de Extractante na Extracção de Pd(II) .....	30
3.2.3. Adição de Modificadores ao <i>Di-Sulfide</i> .....	30
3.2.4. Reutilização da DMDCHTDPA em Ciclos Sucessivos de Extracção-Reextracção de Pd(II) 30	
3.2.5. Isotérmicas de Equilíbrio de Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA.....	31
3.2.6. Estequiometria DMDCHTDPA: Pd(II).....	31
3.2.7. Reacções de Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA .....	32
3.2.8. Selectividade da DMDCHTDPA na Extracção de Pd(II) .....	32
3.3. Extracção por Solventes - Soluções Reais.....	33
3.3.1. Ciclos de Extracção/Reextracção (L10).....	34
3.3.2. Ciclo Único de Extracção/Reextracção (H98) .....	34
4. Resultados e Discussão .....	36

4.1.	Síntese e Caracterização de Extractantes Orgânicos .....	36
4.1.1.	DMDCHTDPA .....	36
4.1.2.	<i>Di-Sulfide</i> .....	36
4.2.	Extracção/Reextracção de Pd(II) .....	37
4.2.1.	Influência da Molaridade de HCl na Fase Aquosa.....	37
4.2.2.	Cinética da Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA.....	39
4.2.3.	Influência da Concentração de Extractante na Extracção de Pd(II) .....	41
4.2.4.	Adição de Modificadores ao <i>Di-Sulfide</i> .....	43
4.2.5.	Reutilização da DMDCHTDPA em ciclos sucessivos de extracção/reextracção de Pd(II) 43	
4.2.6.	Capacidade de Carregamento da DMDCHTDPA para Pd(II).....	45
4.2.7.	Estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA.....	46
4.2.8.	Reacção de Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA .....	49
4.2.9.	Selectividade da DMDCHTDPA para a extracção de Pd(II) .....	52
4.3.	Extracção por Solventes (ES) de Pd(II) - Soluções Reais .....	58
4.3.1.	Ciclos de Extracção/Reextracção (L10).....	58
4.3.2.	Ciclo único de Extracção/Reextracção (H98) .....	59
5.	Conclusões.....	63
6.	Referências Bibliográficas .....	66
7.	Anexos .....	76
	Anexo I.....	76
	Anexo II.....	89
	Anexo III.....	91
	Anexo IV .....	93
	Anexo V.....	114

# Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Características gerais das diferentes operações em pirometalurgia.....	14
Tabela 2.2 – Estudos sobre recuperação de PGMs de CCA e CP (catalisadores petroquímicos) por lixiviação em meios diferentes.....	16
Tabela 3.1 – Composição metálica das soluções lixiviantes reais de catalisador petroquímico (L10) e automóvel (H98).....	33
Tabela 3.2 - Composição metálica real das soluções lixiviantes de catalisador petroquímico (L10) e automóvel (H98).....	33

## Anexos

Tabela 7.1 – Determinação da área dos picos associados à amostra DMDCHTDPA 1 ( $\lambda=228$ nm); a negrito estão os resultados referentes ao pico 1 (m/z 369), que se admitiu representar o composto; todas as soluções foram analisadas em quadruplicado de forma a minimizar os erros de análise.....	88
Tabela 7.2 - Determinação da área dos picos associados à amostra DMDCHTDPA 2 ( $\lambda=230$ nm); a negrito estão os resultados referentes ao pico 2 (m/z 369), que se admitiu representar o composto; todas as soluções foram analisadas em quadruplicado de forma a minimizar os erros de análise.....	88
Tabela 7.3 - Determinação da área dos picos associados à amostra Di-Sulfide ( $\lambda=226$ nm); a negrito estão os resultados referentes ao pico 3 (m/z 401), que se admitiu representar o composto; as soluções foram analisadas em quadruplicado de forma a minimizar os erros de análise.....	88
Tabela 7.4 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - valores dos D, %E e razões estequiométricas entre extractante e metal a extrair, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de [HCl] variada, com soluções orgânicas de 0,02M DMDCHTDPA (A) e 0,02M Di-Sulfide (B1 e B2) em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	93
Tabela 7.5 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - valores das %RE e razões estequiométricas entre agente e metal a reextrair, obtidas após contacto de fases orgânicas DMDCHTDPA carregadas em Pd(II) com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	93
Tabela 7.6 - Estudo da cinética da extracção - valores de D, %E e razões estequiométricas extractante/metall, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno, com diferentes tempos de contacto (700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	95
Tabela 7.7 - Estudo da concentração de extractante - valores de D, %E e razões estequiométricas extractante/metall, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com soluções de DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	96
Tabela 7.8 - Estudo da concentração de extractante - valores de D, %E e razões estequiométricas extractante/metall, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 3M HCl	

com soluções de Di-Sulfide em tolueno, de concentração variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	96
.....	96
Tabela 7.9 - Estudo da regeneração da DMDCHTDPA - valores de D, %E e razões estequiométricas extractante/metál, alcançadas após extracção sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com uma mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de vários ciclos (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	99
Tabela 7.10 - Estudo da regeneração da DMDCHTDPA - valores de %RE e razões estequiométricas agente/metál, obtidas por contacto das fases orgânicas carregadas em Pd(II) com solução 0,1M tiourea em 1M HCl, ao longo de vários ciclos (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	99
Tabela 7.11 – Estudo da regeneração da DMDCHTDPA - valores de %L obtidos por lavagem das fases orgânicas com água desmineralizada, realizada entre ciclos (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). ..	99
Tabela 7.12 - Estudo sobre capacidade de carregamento da DMDCHTDPA - valores de D, %E e razões estequiométricas extractante/metál, alcançadas na extracção sucessiva de diferentes soluções modelo 150 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	102
Tabela 7.13 - Estudo sobre capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – [Pd(II)] na fase orgânica ao longo dos sucessivos carregamentos com fases aquosas em 1M e 5M HCl.....	102
Tabela 7.14 – Estudo sobre capacidade de carregamento da DMDCHTDPA - valores de %RE e razões estequiométricas agente/metál, obtidas após contacto da fase orgânica saturada em Pd(II) com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	103
Tabela 7.15 – Estudo da estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA - valores de D, %E e razões estequiométricas extractante/metál, alcançadas após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com soluções orgânicas DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	105
Tabela 7.16 – Estudo da influência da [H <sup>+</sup> ] na fase aquosa - valores de D e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de [H <sup>+</sup> ] variada, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb) – 1 <sup>a</sup> série de resultados.....	106
Tabela 7.17 - Estudo da influência da [H <sup>+</sup> ] na fase aquosa - valores de D e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de [H <sup>+</sup> ] variada, com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb) – 2 <sup>a</sup> série de resultados.....	106
Tabela 7.18 - Estudo da influência da [Cl <sup>-</sup> ] na fase aquosa - valores de D e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de [Cl <sup>-</sup> ] variada com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb) – 1 <sup>a</sup> série de resultados.....	106
Tabela 7.19 - Estudo da influência da [Cl <sup>-</sup> ] na fase aquosa - valores de D e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de [Cl <sup>-</sup> ] variada, com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb) – 2 <sup>a</sup> série de resultados.....	107

Tabela 7.20 – Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, alcançadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	107
Tabela 7.21 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, alcançadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt/Rh em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	108
Tabela 7.22 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, reportadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt/Al em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	109
Tabela 7.23 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, reportadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt/Fe/Zn em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	110
Tabela 7.24 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, reportadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo complexas em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	111
Tabela 7.25 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA - valores de %RE, %L e razões estequiométricas agente/metal alcançadas após reextracção e lavagem das fases orgânicas carregadas, resultantes do contacto sucessivo com lixívia aquosas reais de catalisador petroquímico (L10) (30 min (RX)/ 30 min (1ª LV)/ 15 min (2ª LV), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	114
Tabela 7.26 – Ensaio único de extracção/reextracção - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, conseguidas após lavagem e reextracção da fase orgânica carregada, proveniente da extracção de lixívia aquosa real de catalisador automóvel (H98) em 6M HCl, com solução orgânica 0,03M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (1ª LV)/ 30 min (RX)/ 30 min (2ª LV), 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	116

# Índice de Figuras

Figura 1.1 – Concentração atmosférica global de CO <sub>2</sub> ao longo dos últimos 800.000 anos. Ilustração parcialmente adaptada de imagem original: <a href="https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations">https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations</a> . 3	3
Figura 1.2 – Cronograma das principais cúpulas climáticas e os seus marcos históricos. Ilustração própria..... 4	4
Figura 1.3 – Aumento da temperatura média global face aos níveis pré-industriais. <b>Nota:</b> os aumentos de temperatura decorrentes das políticas e compromissos assumidos na COP26 são projecções, pelo que aos valores ilustrados na figura está associada uma incerteza. Ilustração adaptada de: <a href="https://www.cfr.org/backgrounder/paris-global-climate-change-agreements#chapter-title-0-6">https://www.cfr.org/backgrounder/paris-global-climate-change-agreements#chapter-title-0-6</a> ..... 5	5
Figura 1.4 – Consumo energético global em função do tipo de energia, em 2023. <b>Nota:</b> a energia nuclear (amarelo) representa 4% do consumo total. Ilustração própria com dados retirados de: <a href="https://ourworldindata.org/energy-mix">https://ourworldindata.org/energy-mix</a> ..... 6	6
Figura 1.5 – Lista de matérias-primas essenciais e os seus principais produtores ao nível da extracção (em itálico) e processamento dos minérios, em 2023. A negrito encontram-se alguns dos metais referenciados nesta secção. Ilustração adaptada de imagem original: <a href="https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/57318397-fdd4-11ed-a05c-01aa75ed71a1/language-en">https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/57318397-fdd4-11ed-a05c-01aa75ed71a1/language-en</a> ..... 8	8
Figura 2.1 – Principais utilizações para os PGMs. Ilustração própria..... 11	11
Figura 2.2 – Estrutura do TWC e transformações redox que nele ocorrem. Ilustração própria. .... 12	12
Figura 2.3 – Esquema simplificado do processo de recuperação de PGMs de dispositivos em fim-de-vida. Ilustração própria. .... 13	13
Figura 2.4 – Esquema geral do processo de extracção por solventes. Ilustração própria..... 17	17
Figura 2.5 – Estrutura dos extractantes comerciais: trioctilamina ( <b>Alamine 308</b> ); ácido [bis (2,4,4-trimetilpentil)] fosfinoditióico ( <b>Cyanex 301</b> ); sulfureto de triisobutilfosfina ( <b>Cyanex 471X</b> ); cloreto de trihexiltetradecilfosfónio ( <b>Cyphos 101</b> ) e cloreto de trioctilmetilamónio ( <b>Aliquat 336</b> ). .... 20	20
Figura 2.6 – Estrutura das quatro monoamidas sulfuretadas: N-metil-N-n-octil-4-tiopentanamida ( <b>MO4</b> ), N-metil-N-n-octil-3-tiopentanamida ( <b>MO3</b> ), N-metil-N-n-octil-fenil-3-tiopentanamida ( <b>MOPh</b> ) e N,N-di-n-octil-3-tiopentanamida ( <b>DO3</b> ). .... 22	22
Figura 2.7 – Estrutura do extractante orgânico derivado de tiodiglicolamida N,N'-dimetil-N,N'-díciclohexiltiodiglicolamida ( <b>DMDCHTDGA</b> ). .... 22	22
Figura 2.8 - Estrutura das três diamidas sulfuretadas sintetizadas: N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiodiglicolamida ( <b>MPTDGA</b> ), N,N'-dimetil-N,N'-difenilditiodiglicolamida ( <b>MPEBTGA</b> ) e N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiodipropanamida ( <b>MPTDPA</b> ). .... 23	23
Figura 2.9 – Estrutura das diamidas estudadas - N,N'-dimetil-N,N'-díciclohexiltiodipropanamida ( <b>DMDCHTDPA</b> ) e N,N'-dimetil-N,N'-díciclohexilditiodipropanamida ( <b>Di-Sulfide</b> ). .... 24	24
Figura 3.1 – Reacção global da síntese do composto orgânico DMDCHTDPA..... 26	26

Figura 3.2 - Esquema geral de extracção-reextracção adoptado nos ensaios preliminares de recuperação de Pd(II) por contacto com fases orgânicas de DMDCHTDPA e Di-Sulfide, em tolueno. A sombreado está indicado o percurso ideal de Pd(II) entre fases. ....	28
Figura 3.3 - Esquema de extracção de Pd(II) adoptado nos estudos cinéticos envolvendo a DMDCHTDPA.....	29
Figura 3.4 - Esquema do ciclo de extracção-reextracção adoptado nos ensaios de regeneração do solvente, contendo DMDCHTDPA, para a recuperação de Pd(II). A sombreado está o percurso teórico de Pd(II) entre fases. ....	31
Figura 4.1 – Representação gráfica das %E e %RE de Pd(II), na extracção de 50 mg/L Pd(II) em diferentes [HCl] com a solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb), e reextracção com 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). ....	38
Figura 4.2 - Representação gráfica das %E de Pd(II), na extracção de 50 mg/L Pd(II) em diferentes [HCl] com a solução orgânica 0,02M Di-Sulfide em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). ....	39
Figura 4.3 – Representação gráfica da relação entre a %E de Pd(II) em função do tempo de contacto, para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com a solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno (700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	40
Figura 4.4 - Representação gráfica da %E de Pd(II) em função da [DMDCHTDPA] em tolueno, para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). ....	42
Figura 4.5 - Representação gráfica da %E de Pd(II) em função da [Di-Sulfide] em tolueno, para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 3M HCl (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). ....	42
Figura 4.6 - Representação gráfica das %E de Pd(II) por número de ciclos realizados, na extracção de 50 mg/L Pd(II), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	44
Figura 4.7 – Isotérmicas de equilíbrio de extracção - representação gráfica das [Pd(II)] na fase orgânica em função das [Pd(II)] remanescentes nas respectivas fases aquosas após equilíbrio. Extracção de 150 mg/L Pd(II), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). ....	45
Figura 4.8 - Método tradicional – representação gráfica do log D Pd(II) vs log [DMDCHTDPA] <sub>inicial</sub> , para a extracção de 50 mg/L Pd(II), em 1M e 5M HCl, com soluções orgânicas de [DMDCHTDPA] variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	47
Figura 4.9 - Método alternativo – representação gráfica do log D vs log [DMDCHTDPA] <sub>livre</sub> , assumindo que o complexo Pd(II)-DMDCHTDPA apresenta estequiometria de 1:1, em 1M HCl.....	48
Figura 4.10 – Método alternativo – representação gráfica do log D vs log [DMDCHTDPA] <sub>livre</sub> , assumindo que Pd(II)-DMDCHTDPA apresenta estequiometria de 1:2,86 (1M HCl) e 1:2,45 (5M HCl). ....	49

Figura 4.11 - Representação gráfica do log D Pd(II) vs log H <sup>+</sup> , para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em H <sup>+</sup> diferentes com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). <b>Nota:</b> os três ensaios selecionados para a construção da recta produziram o melhor R <sup>2</sup> . Não obstante, para todas as combinações de ensaios possível, o declive é sempre inferior a -0,5, pelo que as conclusões retiradas são semelhantes .....	51
Figura 4.12 - Representação gráfica do log D Pd(II) vs log Cl <sup>-</sup> , para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em Cl <sup>-</sup> diferentes com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	51
Figura 4.13 – Representação das %E obtidas para Pd(II) e Pt(IV), após extracção de soluções de 50 mg/L Pd(II) e 50 mg/L Pt(IV), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	53
Figura 4.14 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV) e Rh(III), após extracção de soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV) e 50 mg/L Rh(III), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M <b>DMDCHTDPA</b> em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	54
Figura 4.15 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV) e Al(III), após contacto com soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV) e 1 g/L Al(III), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,001M <b>DMDCHTDPA</b> em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	55
Figura 4.16 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV), Fe(III) e Zn(II), após contacto com soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV), 100 mg/L Fe(III) e 100 mg/L Zn(II), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M <b>DMDCHTDPA</b> em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). 56	56
Figura 4.17 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Zn(II), Al(III) e Ce(III), após contacto com soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV), 50 mg/L Rh(III), 100 mg/L Fe(III), 100 mg/L Zn(II), 1 g/L Al(III) e 1 g/L Ce(III), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	57
Figura 4.18 – Representação das %E e %RE obtidas para o Pd(II) por número de ciclos realizados, após contacto da lixívia L10 com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb), e reextracção com solução 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	59
Figura 4.19 – Representação das %E e %RE das diferentes espécies metálicas, após contacto da lixívia H98 com solução orgânica 0,03M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb), e reextracção com a solução 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	60

## **Anexos**

Figura 7.1 – Espectro FTIR da amostra DMDCHTDPA 1 (células de NaCl) .....	76
Figura 7.2 - Espectro FTIR da amostra DMDCHTDPA 2 (células de NaCl).....	76
Figura 7.3 - Espectro FTIR da amostra Di-Sulfide (células de NaCl) .....	77
Figura 7.4 – Espectro UV-Vis da amostra de DMDCHTDPA 2 em tolueno (células de quartzo).....	77

Figura 7.5 – Espectro UV-Vis da amostra de Di-Sulfide em tolueno (células de quartzo).....	77
Figura 7.6 - Espectro de <sup>1</sup> H RMN da amostra DMDCHTDPA 1 (CDCl <sub>3</sub> , TMS como referência).....	78
Figura 7.7 - Espectro de <sup>13</sup> C RMN da amostra DMDCHTDPA 1 (CDCl <sub>3</sub> , TMS como referência).....	78
Figura 7.8 - Espectro de <sup>13</sup> C RMN da amostra DMDCHTDPA 1 (intervalo δ aproximado) .....	78
Figura 7.9 - Espectro de <sup>13</sup> C RMN da amostra DMDCHTDPA 1 (intervalo δ mais aproximado).....	79
Figura 7.10 - Comparação entre espectros de <sup>1</sup> H RMN das amostras de DMDCHTDPA.....	79
Figura 7.11 - Comparação entre espectros de <sup>13</sup> C RMN das amostras de DMDCHTDPA.....	79
Figura 7.12 - Espectro de <sup>1</sup> H RMN da amostra Di-Sulfide (CDCl <sub>3</sub> , TMS como referência).....	80
Figura 7.13 - Espectro de <sup>13</sup> C RMN da amostra Di-Sulfide (CDCl <sub>3</sub> , TMS como referência) .....	80
Figura 7.14 - Espectro de <sup>13</sup> C RMN da amostra Di-Sulfide (intervalo δ aproximado) .....	81
Figura 7.15 - Comparação entre espectros de <sup>1</sup> H RMN das amostras de Di-Sulfide e DMDCHTDPA 2. .....	81
Figura 7.16 – Espectros LC-DAD-MS da amostra DMDCHTDPA 1, sendo: (a) cromatograma DAD traçado a λ=240 nm e espectros de UV dos picos maioritários; cromatograma iônico total no modo ESI(-) (b) e ESI(+) (c), e respectivos espectros de massa; (d) cromatograma iônico extraído para o ião precursor m/z 369, e espectros de MS/MS correspondentes ( <i>tandem</i> ). .....	82
Figura 7.17 – Espectros LC-DAD-MS da amostra DMDCHTDPA 2, sendo: cromatograma DAD traçado a λ=240 nm e cromatograma iônico total no modo ESI (+) (em cima); cromatograma iônico extraído para o ião precursor m/z 369 e respectivos espectros MS/MS (em baixo).....	83
Figura 7.18 - Espectros LC-MS da amostra DMDCHTDPA 1, obtidos no modo ESI(+), por ordem: cromatograma iônico total e cromatograma iônico extraído para o ião precursor m/z 369.2596; espectros de massa traçados no topo dos picos selecionados, seguido das tabelas sumariando as “accurate mass values” e respectivos parâmetros estatísticos para as espécies iônicas identificadas nos espectros. 84	84
Figura 7.19 - Espectros LC-MS/MS para os 3 iões precursores m/z 369.2596, m/z 369.2584 e m/z 369.2580, identificados após análise da amostra DMDCHTDPA 1 no modo ESI(+), que foram atribuídos a estruturas conformacionais idênticas da molécula protonada [C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S+H] <sup>+</sup> .....	84
Figura 7.20 - Espectros LC-MS e MS/MS da amostra DMDCHTDPA 2, obtidos no modo ESI(+): cromatograma iônico total e cromatograma iônico extraído para o ião precursor m/z 369.2596; espectros de massa traçados no topo dos picos selecionados, seguido do espectro de MS/MS para m/z 369.2600 (pico 1), que foi atribuído à molécula protonada [C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S+H] <sup>+</sup> .....	85
Figura 7.21 - Espectros LC-MS da amostra Di-Sulfide, obtidos no modo ESI(+), por ordem: cromatograma iônico total e cromatograma iônico extraído para o ião precursor m/z 401.2297; espectro de massa traçado no topo do pico 1 apresenta 3 iões que foram atribuídos à molécula protonada [C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup> e respectivos aductos sodiados .....	86
Figura 7.22 - Cromatogramas HPLC-DAD das amostras DMDCHTDPA 1 (esquerda), DMDCHTDPA 2 (centro) e <i>Di-Sulfide</i> (direita) traçados aos λ máximos dos picos 1 e 2 (moléculas de M=368 gmol <sup>-1</sup> ),	

e 3 (molécula de $M=400 \text{ g mol}^{-1}$ ) (cromatogramas iônicos extraídos a $m/z$ 369 a vermelho, e a $m/z$ 401 a rosa).....	87
Figura 7.23 - Metodologia usada na determinação das áreas dos picos.....	87
Figura 7.24 - Sistema simples de extracção líquido-líquido (LLE), no qual o soluto alvo é isolado com sucesso. Ilustração própria.....	89
Figura 7.25 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl (esquerda), 6M HCl (centro) e 8M HCl (direita), com solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	94
Figura 7.26 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - separação de fases na ampola após reextracção de soluções orgânicas de DMDCHTDPA em tolueno provenientes da extracção de Pd(II) em 1M HCl (esquerda), 6M HCl (centro) e 8M HCl (direita), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl, (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	94
Figura 7.27 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - separação de fases na ampola (esquerda) e precipitado formado (direita), obtidos após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl (B1) com solução orgânica 0,02M Di-Sulfide em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). 95	95
Figura 7.28 – Estudo de adição de modificadores ao Di-Sulfide – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com solução orgânica 0,05M Di-Sulfide em tolueno/decanol 5% (v/v) (esquerda) e tolueno/decanol 10% (v/v) (direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	96
Figura 7.29 - Estudo de adição de modificadores ao Di-Sulfide – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 3M HCl com solução orgânica 0,05M Di-Sulfide em tolueno/decanol 5% (v/v) (esquerda) e tolueno/decanol 10% (v/v) (direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).....	97
Figura 7.30 - Estudo de adição de modificadores ao Di-Sulfide – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com solução 0,05M Di-Sulfide em tolueno/TBP 5% (v/v) (A) e tolueno/TBP 10% (v/v) (B), e em 3M HCl com 0,05M Di-Sulfide em tolueno/TBP 5% (v/v) (C) e tolueno/TBP 10% (v/v) (D) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). 97	97
Figura 7.31 - Estudo de adição de modificadores ao Di-Sulfide – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl (esquerda) e 3M HCl (direita) com solução orgânica 0,05M Di-Sulfide em 1,2-DCE (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). <b>Nota:</b> a fase orgânica fica por baixo pois o diluente 1,2-DCE ( $\rho=1,25 \text{ g cm}^{-3}$ ) é mais denso que a água, isto é, que a fase aquosa .....	98
Figura 7.32 - Estudo de adição de modificadores ao Di-Sulfide – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com solução 0,05M Di-Sulfide em tolueno/1,2-DCE 5% (v/v) (A), tolueno/1,2-DCE 10% (v/v) (B), tolueno/1,2-DCE 20% (v/v) (C) e tolueno/1,2-DCE 40% (v/v) (D) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). <b>Nota:</b> a mistura de diluentes em (D) é mais densa que a fase aquosa .....	98

Figura 7.33 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após extracção sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de 5 ciclos (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	100
Figura 7.34 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – fases aquosas após extracção sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de 5 ciclos (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	100
Figura 7.35 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após reextracção da mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, sucessivamente carregada ao longo de 5 ciclos (1M HCl), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (ordenados da esquerda para a direita) (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	100
Figura 7.36 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – fases aquosas após reextracção da mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, sucessivamente carregada ao longo de 5 ciclos (1M HCl), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (ordenados da esquerda para a direita) (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	101
Figura 7.37 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após extracção sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 5M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de 3 ciclos (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	101
Figura 7.38 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após reextracção da mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, sucessivamente carregada ao longo de 3 ciclos (5M HCl), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (ordenados da esquerda para a direita) (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	101
Figura 7.39 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – fases aquosas após extracção (esquerda) e reextracção (direita) alcançadas ao longo de 3 ciclos de extracção/reextracção (5M HCl) (ordenados da esquerda para a direita, em ambos os casos).	102
Figura 7.40 - Estudo da capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após 6 contactos sucessivos de solução modelo 150 mg/L Pd(II) em 1M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	103
Figura 7.41 - Estudo da capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após 6 contactos sucessivos de solução modelo 150 mg/L Pd(II) em 5M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	104
Figura 7.42 - Estudo da capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após reextracção das fases orgânicas carregadas, provenientes do carregamento em 1M HCl (A1 e A2)	

e 5M HCl ( <b>B1</b> e <b>B2</b> ), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	104
.....	104
Figura 7.43 - Estudo da estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA – fases aquosas (1M HCl) após extracção com soluções orgânicas de DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (ordenadas por ordem crescente, da esquerda para a direita).....	105
Figura 7.44 - Estudo da estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA – fases aquosas (5M HCl) após extracção com soluções orgânicas de DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (ordenadas por ordem crescente, da esquerda para a direita).....	105
Figura 7.45 – Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após extracção da solução aquosa modelo Pd/Pt/Rh em 1M HCl (esquerda) e 5M HCl (direita) com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb); ao centro estão ilustradas as fases aquosas, após extracção (1M HCl) (esquerda) e inicial (direita) .....	108
Figura 7.46 - Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após extracção das soluções aquosas modelo Pd/Pt ( <b>A</b> ), Pd/Pt/Al ( <b>B</b> ), Pd/Pt/Fe/Zn ( <b>C</b> ) e complexa ( <b>D</b> ) em 1M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	112
Figura 7.47 - Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após extracção das soluções aquosas modelo Pd/Pt ( <b>A</b> ), Pd/Pt/Al ( <b>B</b> ), Pd/Pt/Fe/Zn ( <b>C</b> ) e complexa ( <b>D</b> ) em 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	112
Figura 7.48 - Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após reextracção das fases orgânicas carregadas, provenientes da extracção das soluções aquosas modelo Pd/Pt ( <b>A</b> ), Pd/Pt/Al ( <b>B</b> ), Pd/Pt/Fe/Zn ( <b>C</b> ) e complexa ( <b>D</b> ) em 1M HCl, com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	113
Figura 7.49 - Estudo da Selectividade – separação de fases na ampola após reextracção das fases orgânicas carregadas, provenientes da extracção das soluções aquosas modelo Pd/Pt ( <b>A</b> ), Pd/Pt/Al ( <b>B</b> ), Pd/Pt/Fe/Zn ( <b>C</b> ) e complexa ( <b>D</b> ) em 5M HCl, com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	113
Figura 7.50 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após extracção ( <b>A1-A5</b> ) sucessiva de lixívia aquosas de catalisador petroquímico (L10) em 2M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, por 5 ciclos (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb), e reextracção ( <b>B1-B5</b> ) das respectivas fases orgânicas com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb). .....	115
Figura 7.51 - Ensaio único de extracção/reextracção – separação de fases na ampola após extracção (esquerda) de lixívia aquosa real de catalisador automóvel (H98) em 6M HCl com solução orgânica 0,03M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb), e reextracção (direita) da fase orgânica resultante com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, Tamb).	117
.....	117

# Lista de Abreviaturas

- A/O – Razão de volumes de fase aquosa/fase orgânica
- AP – Acordo de Paris
- CC – Conversor catalítico
- CCA – Conversor catalítico automóvel
- COP – Conferência das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (do inglês *Conference of the Parties*)
- CP – Catalisador petroquímico
- CRMs – Matérias-primas essenciais (do inglês *Critical Raw Materials*)
- <sup>13</sup>C RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono
- D* – Coeficiente de distribuição
- 1,2-DCB - 1,2-diclorobenzeno
- 1,2-DCE - 1,2-dicloroetano
- Di-Sulfide* – DS ou *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodipropanamida
- DMDCHTDPA – *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodipropanamida
- DMDCHTDGA – *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodiglicolamida
- %E – Percentagem de extracção
- E<sup>0</sup> – Potencial padrão de redução
- EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
- EAA – Espectroscopia da absorção atómica
- ES – Extracção por solventes
- VE – Veículo eléctrico
- EX – Extracção
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*
- GEEs – Gases de efeito de estufa
- h – Hora
- <sup>1</sup>H RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão
- H98 – Lixívia de conversor catalítico automóvel de três vias com 20 anos de uso
- HPLC-DAD-MS – Cromatografia líquida de alta *performance* com detector de matriz de díodos, acoplado a um espectrómetro de massa
- HPLC-HRMS/MS – Cromatografia líquida de alta *performance* acoplada a um espectrómetro de massa de alta resolução *tandem*
- HSAB – Ácidos e bases duros e macios (do inglês *Hard and Soft Acids and Bases*)

ICP-AES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido  
K – Constante de equilíbrio  
%L – Percentagem de recuperação metálica após lavagem  
L – Concentração de extractante inicial  
L10 – Lixívia de catalisador petroquímico gasto  
LI – Líquido iónico  
LLE – Extracção líquido-líquido (do inglês *Liquid-liquid Extraction*)  
LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia  
log - Logaritmo  
LX – Lixiviação  
M – Molar  
m – Declive da recta  
ME – Molécula extractante  
min – Minuto  
MPEBTGA – *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difenilditiodiglicolamida  
MPTDGA – *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difeniltiodiglicolamida  
MPTDPA – *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difeniltiodipropanamida  
MRC – Material de referência certificado  
MTR – Metal de terras raras  
MTRL – Metal de terras raras leves  
PIAC – Painel intergovernamental sobre as alterações climáticas  
PQ – Protocolo de Quioto  
PGMs – Metais do grupo da platina (do inglês *Platinum-group Metals*)  
ppm – Partes por milhão  
R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação  
%RE – Percentagem de reextracção  
REN – Redes energéticas nacionais  
RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear  
rpm – Rotações por minuto  
RX – Reextracção  
S/L – Razão sólido/líquido  
TWC – Conversor catalítico de três vias (do inglês *Three-way catalyst*)  
UE – União Europeia  
V – Volume

v/v – Volume por volume

w/v – Massa por volume

w/w – Fracção mássica

$\delta$  – Desvio químico

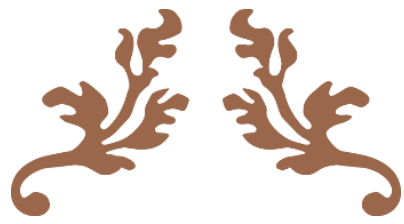
$\rho$  – Densidade

$T_{\text{amb}}$  – Temperatura ambiente

$\lambda$  – Comprimento de onda

$x$  – Quantidade de Pd(II) extraída

$n$  – Razão estequiométrica



---

# Introdução

---



# 1. Introdução

## 1.1. Alterações Climáticas Antropogénicas?

As alterações climáticas são fenómenos que ocorrem naturalmente desde a formação do planeta Terra e, apesar de cada vez mais presentes no nosso quotidiano, não são um conceito moderno. Nos últimos 800.000 anos, o clima terrestre passou por 8 eras glaciares, pautadas alternadamente por períodos frios de glaciação, nos quais espessas camadas de gelo cobriram vastas áreas da crosta terrestre, e períodos mais curtos, ditos interglaciares, em que as temperaturas médias mais elevadas provocaram o descongelamento destas calotas polares, dando início à era glacial seguinte (Shaftel, Callery, Jackson, & Bailey, 2023). Estas variações cíclicas de cerca de 100.000 anos, apelidadas de ciclos de Milankovitch, são consequência de pequenas alterações na órbita da Terra em torno do Sol, pelo que influenciam a quantidade de energia solar a que a nossa atmosfera está exposta e, conseqüentemente, o seu clima (Buis, 2020). As alterações climáticas não devem, contudo, ser confundidas com o aquecimento global, que se refere exclusivamente ao aumento da temperatura média global da Terra, e não aos fenómenos climáticos extremos que dele advêm, como mudanças ao nível da precipitação, do nível médio das águas do mar, *etc.* (Kennedy & Lindsey, 2015).

A última era glacial terminou há 11.700 anos. Seria expectável, portanto, um decréscimo gradual na temperatura da Terra desde então, o que não se verifica (Shaftel, Callery, Jackson, & Bailey, 2023). Pelo contrário, os dados mais recentes confirmam uma tendência no sentido oposto. O ano de 2022 foi considerado o 5º ano mais quente desde 1880, data em que se começaram a fazer estes registos, e os últimos nove anos consecutivos foram os nove mais quentes já registados (Lindsey & Dahlman, 2023). Isto significa que a crosta terrestre está 1,1°C mais quente do que no final do século XIX e as projecções apontam para que, mantendo-se esta tendência de crescimento, este valor possa chegar aos 2,7°C, em 2100 (Maizland, 2022).

O consenso na comunidade científica é que estas variações de relativo curto prazo, não podendo ser explicadas pelos ciclos de Milankovitch, que tratam de alterações climáticas a longo prazo, são resultado de um aumento acentuado na concentração atmosférica de gases que contribuem para o chamado efeito de estufa, inerente à utilização de combustíveis fósseis, essenciais para o desenvolvimento socioeconómico e populacional das sociedades no pós-revolução industrial, e que se vem agravando até aos dias de hoje (European Commission: Directorate-General for Climate Action, 2022).

## 1.2. Efeito de Estufa – Causas, Efeitos e Impactos

Grande parte da radiação solar ultravioleta/visível que alcança a Terra é absorvida, aquecendo o planeta. Contudo, à medida que a superfície terrestre vai aquecendo, uma porção desta energia é irradiada de volta para a atmosfera, na forma de radiação infravermelha. Os gases denominados de gases de efeito de estufa (GEEs), presentes em quantidades vestigiais na atmosfera, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>) e os óxidos de nitrogénio (NO<sub>x</sub>), absorvem este tipo de radiação, impedindo assim que esta energia, isto é calor, escape para o espaço (Liu, 2020). Este fenómeno proporciona o equilíbrio energético necessário para que a temperatura média na Terra se situe nos 15°C, viabilizando a existência de vida como a conhecemos (World Meteorological Organization, 2022).

Tomando como exemplo os planetas vizinhos da Terra, a importância desta autorregulação térmica natural fica mais explícita, uma vez que, apesar das atmosferas em Vénus e Marte serem maioritariamente compostas por CO<sub>2</sub> (> 95%), o efeito de estufa que nelas se verifica resulta em

temperaturas médias bastante distintas, de  $464^{\circ}\text{C}$  e  $-73^{\circ}\text{C}$ , respectivamente (Stone, 2023). Isto deve-se ao facto de a atmosfera em Marte ser muito pouco densa, pelo que o pouco  $\text{CO}_2$  atmosférico existente não consegue aprisionar calor suficiente, provocando um efeito de estufa negligenciável. Pelo contrário, o efeito de estufa em Vénus é exacerbado devido à extrema densidade da sua atmosfera.

A relação entre a temperatura média global e a concentração de GEEs na atmosfera terrestre é conhecida. Na realidade, esta relação ajuda a explicar as flutuações de temperatura que deram origem às últimas 8 eras glaciares - Figura 1.1. Nos períodos de glaciação, as temperaturas mais baixas são consequência de uma quebra na concentração atmosférica de GEEs, pelo que o efeito de estufa que se faz sentir é mais fraco; por sua vez, nos períodos interglaciares, o aumento de temperatura está associado a um aumento na concentração atmosférica destes gases.\*

Desde o fim da última era glacial, a temperatura média global tem vindo a aumentar quando seria esperado o seu decréscimo. No período que compreende o início da Revolução Industrial até aos dias de hoje, a concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  registou um acréscimo de 136 ppm, passando dos 280 ppm para os 416 ppm – Figura 1.1. Quer isto dizer que, neste período de 270 anos, a variação da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera foi superior à verificada para qualquer ciclo glacial, que compreende um intervalo de 100.000 anos (100-120 ppm). A actividade humana nas últimas décadas, em particular o uso de combustíveis fósseis, como os derivados de hidrocarbonetos, carvão e gás natural, é a principal responsável pelo agravamento do efeito de estufa, uma vez que o  $\text{CO}_2$  é um dos produtos secundários da combustão dos combustíveis fósseis. Apesar de ser um tópico de extremo debate, muitas vezes politizado, a vasta literatura existente sugere que a inequívoca origem antropogénica destas emissões de GEEs para a atmosfera são a causa exclusiva do aquecimento global, descartando fenómenos naturais, tais como erupções vulcânicas, como potenciais contribuidores (Hausfather, 2017).

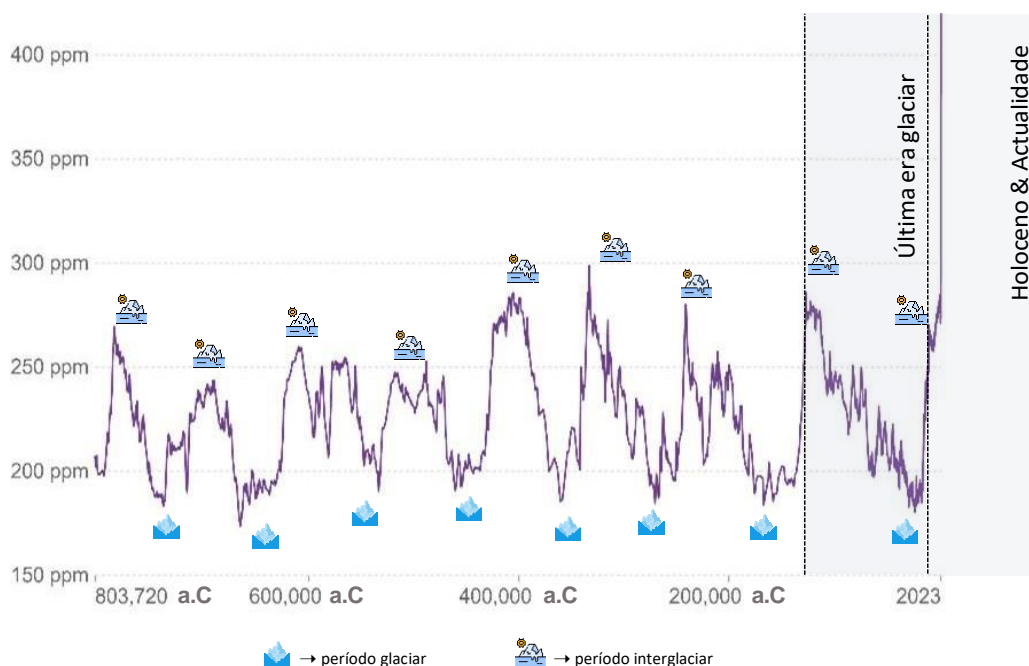


Figura 1.1 – Concentração atmosférica global de  $\text{CO}_2$  ao longo dos últimos 800.000 anos. Ilustração parcialmente adaptada de imagem original: <https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations>.

\*A concentração atmosférica de GEEs é expressa em termos da concentração de  $\text{CO}_2$ , visto ser o GEE mais abundante na atmosfera terrestre.

A cada vez menor capacidade de formas naturais de captura de carbono – *sink holes* – como as florestas, oceanos e os solos, em sequestrar a totalidade do carbono proveniente de emissões antropogénicas, aliado ao carácter cumulativo destas na atmosfera, põe em risco a conservação e biodiversidade dos ecossistemas. Espécies sensíveis a CO<sub>2</sub>, que outrora teriam milénios para evoluir e se adaptar a estas novas condições, terão de o fazer em tempo recorde, sob pena de enfrentarem a extinção (Ocean & Climate Platform, 2021).

O mais recente relatório de avaliação do clima, produzido pelo Painel Intergovernamental sobre as Alterações Climáticas (PIAC), estima que cerca de metade da população mundial viva num contexto de elevada vulnerabilidade climática (PIAC, 2023). O aumento da frequência de eventos meteorológicos extremos (ex: secas prolongadas), coloca as populações em risco de insegurança alimentar e hídrica. De forma a mitigar os possíveis impactos para gerações futuras, torna-se imperativa a redução de emissões de GEEs para a atmosfera. A crescente consciencialização para este tipo de problemática tem movido os governos mundiais na procura de alternativas à utilização de combustíveis fósseis, seja pelo financiamento de energias ambientalmente mais limpas, ditas renováveis, ou através da introdução de legislação que visa limitar o seu uso.

## 1.3. Combate às Alterações Climáticas

O primeiro compromisso global tomado para fazer face ao aumento de emissões de GEEs e ao consequente aquecimento do planeta surgiu com o Protocolo de Quioto (PQ), assinado a 11 de Dezembro de 1997. Apesar de só ter entrado em vigor anos mais tarde, após um longo período de ratificação pelas 36 nações aderentes, serviu de base para os acordos internacionais que estariam para vir, pois assinalou o comprometimento legal de países industrializados em limitar/reduzir as suas emissões de GEEs – Figura 1.2.

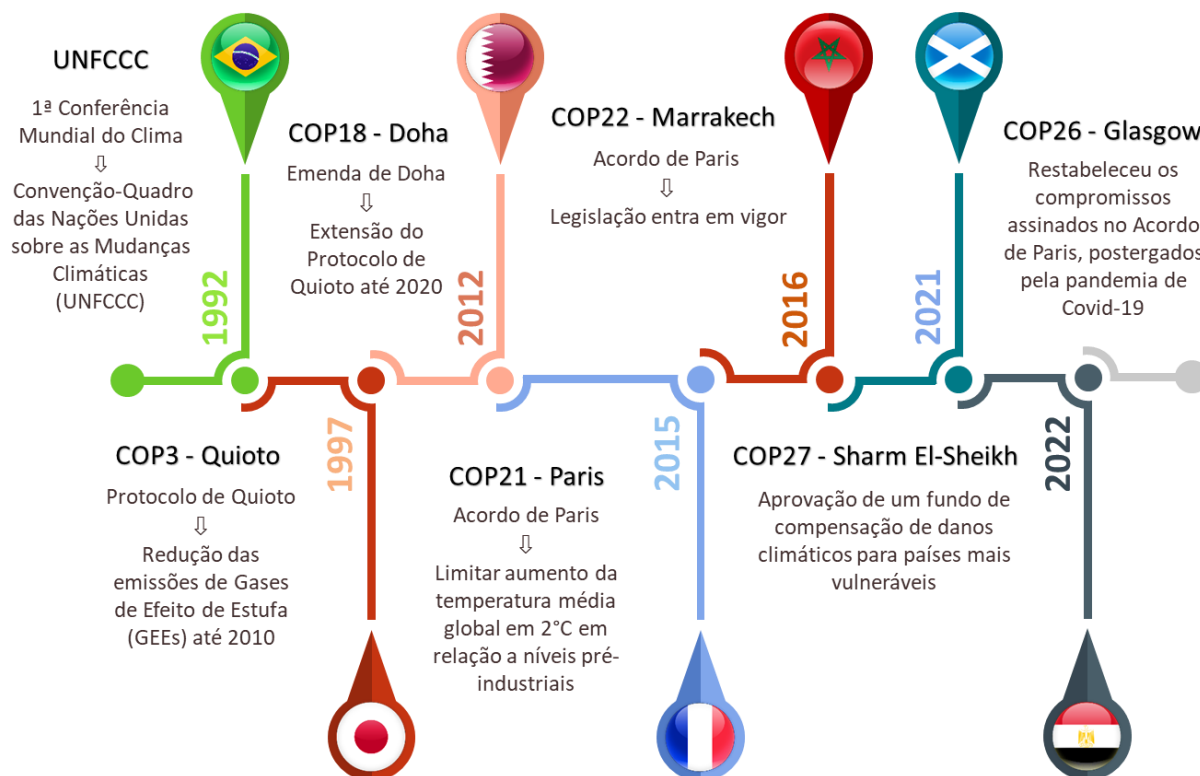


Figura 1.2 – Cronograma das principais cúpulas climáticas e os seus marcos históricos. Ilustração própria.

O sucesso alcançado, terminada a 1ª fase do protocolo, foi recebido com ceticismo. A crise económica sentida nos países do leste europeu, recém-formados após a queda da União Soviética no início da década de 90, foi apontada como o principal factor no cumprimento das metas estabelecidas (Circular Ecology, 2015). Na lista de participantes também não figuravam a China, Índia e os Estados Unidos da América (EUA), à data, três dos maiores produtores de CO<sub>2</sub>, pelo que as emissões globais de GEEs entre 1990-2010 registaram um aumento de 33% (The World Bank).

Em 2015 foi assinado o Acordo de Paris (AP), um acordo mais ambicioso, que não só visou expandir as metas de descarbonização traçadas no PQ, mas também como colmatar as suas lacunas, através da inclusão de todas as economias globais, desenvolvidas e em desenvolvimento, no processo (United Nations, 2015). Foi definido como objectivo comum específico manter o aumento da temperatura média global abaixo dos 2°C, em relação aos níveis pré-industriais, e em redobrar esforços para limitar o seu aumento a 1,5°C. Os líderes mundiais comprometeram-se a apresentar os seus planos de acção de cinco em cinco anos, renovando as suas políticas climáticas internas consoante os resultados obtidos nesse período. Para assegurar a transparência entre partes e garantir o rigor na supervisão das metas propostas, os líderes mundiais concordaram ainda em publicar os seus relatórios de desempenho, cuja discussão acontece anualmente, nas cimeiras internacionais do clima. Mais recentemente, na 27ª Conferência das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (COP) que teve lugar em Sharm el-Sheikh, no Egipto em 2022, voltou a ser reiterada a necessidade de acelerar políticas de transição energética com vista à eliminação gradual do uso de combustíveis fósseis, em particular do metano (United Nations, 2022).

Esta preocupação vem no seguimento do relatório publicado pelo *Climate Action Tracker*, no qual se reporta que as políticas propostas na COP26 não seriam suficientes para impedir o aumento da temperatura média global acima dos 2°C, falhando o objectivo definido no AP (Maizland, 2022). No mais, ainda que as metas tivessem sido cumpridas na íntegra até 2030, o aumento projectado atingiria os 2,7°C em 2100 – Figura 1.3. Espera-se que os países mais poluentes apresentem políticas mais ambiciosas, que promovam a formação de sociedades *net zero*.

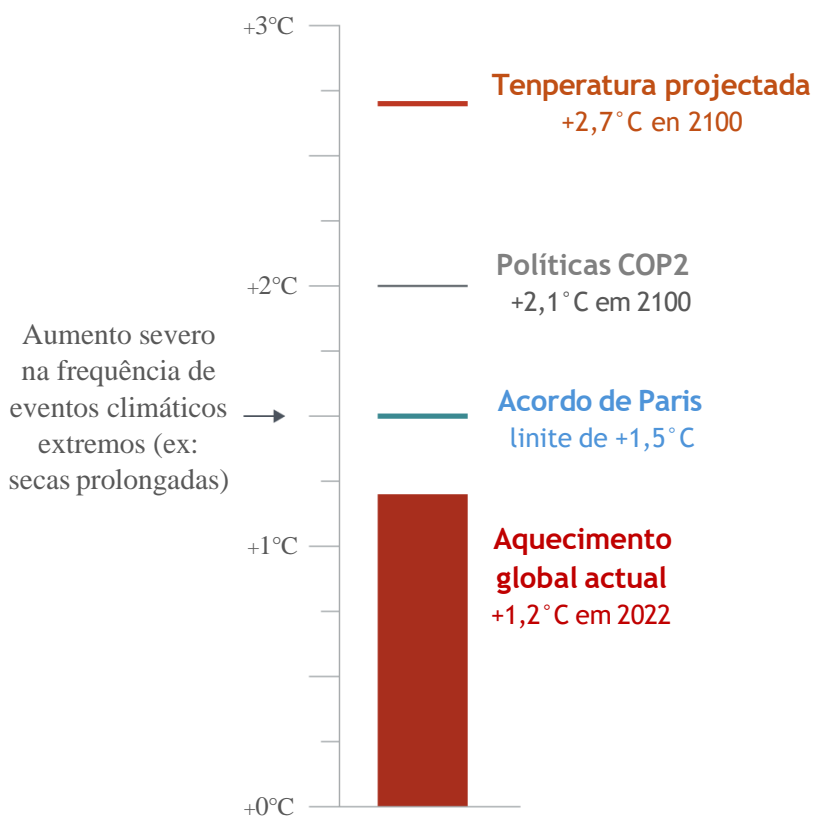


Figura 1.3 – Aumento da temperatura média global face aos níveis pré-industriais. **Nota:** os aumentos de temperatura decorrentes das políticas e compromissos assumidos na COP26 são projecções, pelo que aos valores ilustrados na figura está associada uma incerteza. Ilustração adaptada de: <https://www.cfr.org/backgrounder/paris-global-climate-change-agreements#chapter-title-0-6>.

## 1.4. Transição Energética – Energias Verdes

O conceito de transição energética refere-se à mudança da forma primária de consumo de energia de uma determinada sociedade. Ao longo da história, várias foram as transições dignas de destaque: da madeira (biomassa) para o carvão, impulsionada pela descoberta do coque, proveniente de carvão mineral e não vegetal, logo mais eficiente, e que culminou na Revolução Industrial (Turner, 2021); do carvão para os hidrocarbonetos no século seguinte, consequência da popularização do automóvel após a 2ª Guerra Mundial (Bhutada, 2022). Nos dias de hoje, apesar do consumo energético ser cada vez mais diversificado, a maior parte deste (~ 84%) tem origem em fontes de energia não renováveis, como o carvão e hidrocarbonetos, cuja exaustiva utilização é responsável pela crise climática que vivemos – Figura 1.4 (Ritchie & Rosado, 2020).

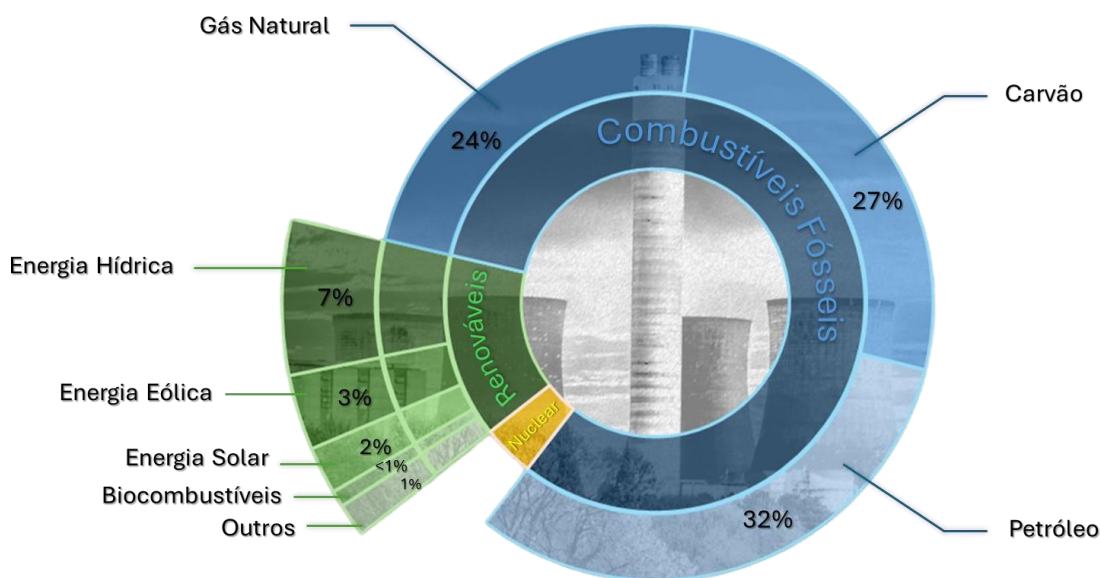


Figura 1.4 – Consumo energético global em função do tipo de energia, em 2023. **Nota:** a energia nuclear (amarelo) representa 4% do consumo total. Ilustração própria com dados retirados de: <https://ourworldindata.org/energy-mix>.

A transição energética corrente, necessária para que os acordos internacionais sejam cumpridos, pretende a substituição gradual destas fontes de energia convencionais por alternativas mais sustentáveis. As energias verdes são tipos de energia geradas a partir de recursos renováveis e são, aos dias de hoje, maioritariamente empregues na produção de energia eléctrica. Além de serem vantajosas a nível ambiental, uma vez que a sua utilização não envolve emissão directa de GEEs, contribuem para a independência energética, reduzindo a necessidade de importação de combustíveis fósseis, cuja produção e conseqüente exportação é monopolizada por um grupo restrito de países.

A popularização deste tipo de energias tem-se reflectido numa diminuição dos custos associados, que são ainda o maior entrave à sua utilização em massa. Em Portugal, por exemplo, segundo dados das Redes Energéticas Nacionais (REN), 66% da energia eléctrica consumida em Fevereiro de 2023 teve como origem fontes de energias renováveis, representando um aumento de 1% em relação ao período homólogo do ano anterior (Dinheiro Vivo, 2023).

Em sectores da economia mais difíceis de descarbonizar, como o sector dos transportes e da indústria, energias emergentes como o hidrogénio verde têm ganho destaque. Contrariamente a outros tipos de hidrogénio, obtidos através de matrizes de origem fóssil (ex: reformulação do gás natural), este é conseguido através da electrólise da água, cuja dissociação é alimentada por electricidade proveniente

de fontes renováveis, pelo que o seu único produto secundário é o vapor de água (Hosseini & Wahid, 2016). O hidrogénio pode, depois de manipulado por processos de compressão ou liquefação, ser armazenado sob a forma de gás ou líquido, consoante se pretenda a sua utilização na produção de energia eléctrica – *Hydrogen Fuel Cells* - (Oliveira, Beswick, & Yan, 2021), como combustível nas indústrias espacial e dos transportes (Manoharan, et al., 2019), ou como matéria-prima para a síntese de amoníaco (fertilizantes) na indústria agroalimentar (Ghavam, Vahdati, Wilson, & Styring, 2021).

Não obstante, a electrificação da economia global apresenta desafios ao nível da capacidade de armazenamento de energia (Mazzeo, Herdem, Matera, & Wen, 2022). O desenvolvimento de sistemas de rede sustentáveis híbridos, que incorporam a produção de hidrogénio em parques eólicos e solares, com vista à maximização da sua eficiência, têm ganho atenção: o excedente de energia produzido em épocas com maior actividade solar ou eólica é armazenado sob a forma de hidrogénio, que pode depois ser utilizado para a produção de electricidade quando existem flutuações na rede, mitigando a intermitência e imprevisibilidade que as fontes de energia renovável apresentam, devido à sua inerente dependência das condições meteorológicas (Mazzeo, Herdem, Matera, & Wen, 2022).

A revolução tecnológica, necessária para que esta mudança de paradigma se concretize, está a reformular a ordem mundial. No centro desta corrida está o acesso a materiais e minerais estratégicos, que têm ganho relevância por serem indispensáveis nos processos de obtenção de energias limpas.

Uma turbina eólica, por exemplo, é maioritariamente composta por aço e ferro, que são materiais relativamente abundantes em diversas regiões do globo. Porém, os ímanes magnéticos presentes nos geradores, responsáveis pela conversão da energia mecânica da turbina em energia eléctrica, são constituídos por uma série de metais – neodímio (Nd), praseodímio (Pr), térbio (Tb) e disprósio (Dy) - pertencentes à classe dos metais de terras raras (MTRs) que, apesar de não serem escassos na crosta terrestre, tendem a apresentar-se em concentrações baixas, pelo que os seus processos de mineração e extracção nem sempre são economicamente viáveis (Alves Dias, Bobba, Carrara, & and Plazzotta, 2020). Os ímanes de neodímio-ferro-boro (NdFeB), em particular, são usados em geradores para a produção de energia eólica, em veículos eléctricos (VEs) e numa miríade de dispositivos electrónicos de uso comum (Gramling, 2023). À semelhança do que sucede para o lítio (Li), o cobalto (Co) e o níquel (Ni), que são metais cruciais para as baterias de ião-lítio usadas nos VEs (Nogueira, Gano, & Rangel, 2021), ou semicondutores como o silício (Si), que são usados nos painéis fotovoltaicos (Mining, 2022), estima-se que a procura por este tipo de materiais sofra um aumento substancial nas próximas décadas, cada vez mais difícil de suprir por métodos tradicionais de mineração (Gifford, 2022).

A União Europeia (UE), em linha com as metas estabelecidas no AP, tem redobrado esforços para ser a primeira comunidade a alcançar o impacto neutro no clima até 2050. A forte aposta em energias verdes, aliada à fraca diversificação de mercado dos materiais necessários para o seu funcionamento, coloca em risco as cadeias de abastecimento da Zona Euro. Tendo em conta esta problemática e de modo a fortalecer a autonomia dos estados-membros, a UE fez um levantamento dos materiais com possível importância para sectores estratégicos da economia, que denominou de matérias-primas essenciais ou *Critical Raw Materials* (CRMs).

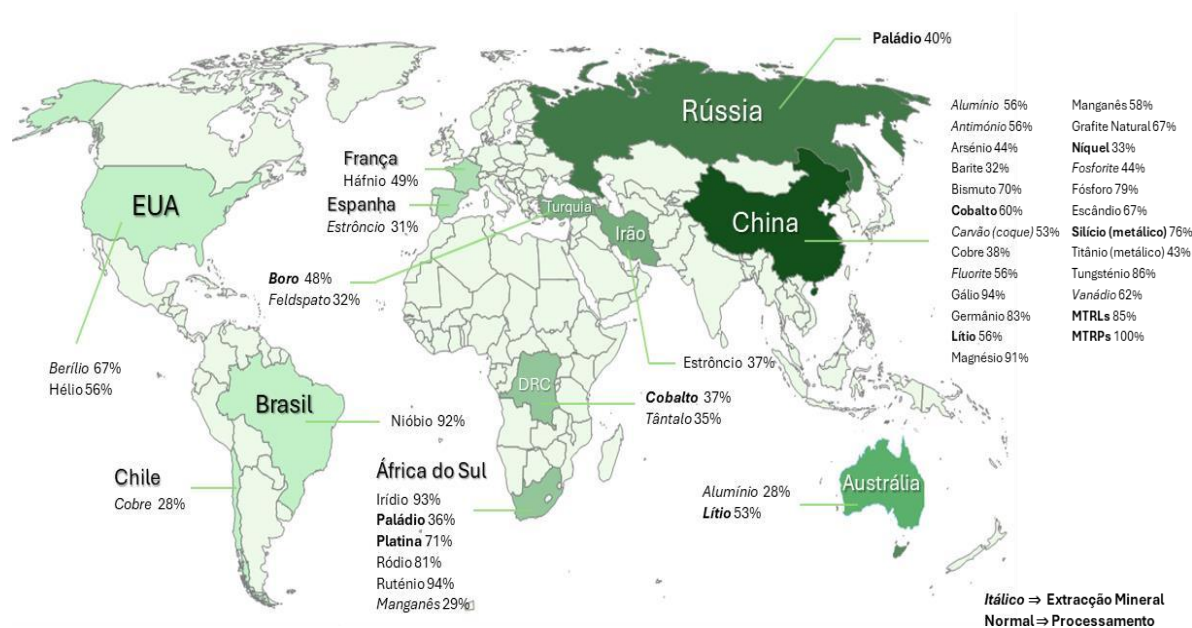
### 1.5. *Critical Raw Materials*

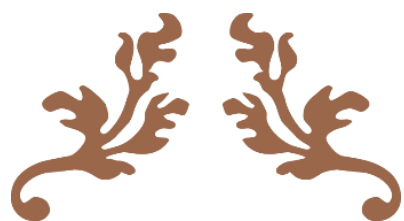
O conceito de CRM surgiu da necessidade da UE em assegurar o acesso a matérias-primas vitais para alcançar a transição energética e digital a que se propôs. A inclusão destas, na lista de materiais classificados como essenciais, assenta em dois critérios objectivos: a sua importância económica para a UE, com base no valor agregado para os sectores da indústria, e o risco de oferta que apresentam, considerando a diversidade de oferta a nível europeu e global.

Embora grande parte dos CRMs exista em quantidades suficientes para suprir a procura global projectada, a distribuição geológica das suas reservas faz com que as cadeias de valor – extracção mineral e processamento – se concentrem num grupo reduzido de países. Neste cenário, a China assume um papel de destaque, controlando o fornecimento global de MTRs (98%) e de silício metálico (76%), razão pela qual a Alemanha e a Dinamarca, líderes mundiais na produção de turbinas eólicas, colmatam 98% da sua procura total através de importações chinesas. O mercado dos metais do grupo da platina (PGMs) é controlado pela África do Sul e Rússia, que detêm 71% e 40% do *stock* global de platina (Pt) e paládio (Pd), respectivamente. Adicionalmente, 79% do lítio consumido na UE tem origem no Chile. A forte dependência de países terceiros reflecte a escassez de fontes primárias destes materiais na Europa. A recente aprovação de projectos de exploração de lítio em Portugal (Prado, 2023), ou a descoberta de reservas de MTRs na Suécia (LKAB, 2023), são um passo importante para a diversificação de fontes primárias, mas não são soluções imediatas, uma vez que estes projectos de infraestrutura demoram entre 10-15 anos a ser implementados.

A crescente competição entre potências mundiais pelo acesso aos CRMs, que na mais recente edição conta com 87 materiais identificados e cuja distribuição geográfica se encontra ilustrada na Figura 1.5 (European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, 2023), tem fomentado o desenvolvimento de projectos de investigação e inovação nos domínios das novas tecnologias, tanto ao nível da extracção de minérios como da sua substituição. Para os ímanes de NdFeB, por exemplo, têm sido desenvolvidas abordagens em que o Nd é substituído por metais de terras raras leves (MTRLs) não críticos - Lantânio (La) e Cério (Ce) – que representam cerca de 70% de todos os MTRs disponíveis.

Outra vertente explorada refere-se ao desenvolvimento de metodologias capazes de reciclar matérias-primas de fontes secundárias, isto é, de recuperar os materiais de valor de dispositivos usados em fim-de-vida. Esta abordagem é particularmente interessante para materiais que são utilizados como catalisadores, como os PGMs, que são empregues na indústria automóvel como conversores catalíticos e cuja extracção selectiva de dispositivos secundários é objecto de estudo neste trabalho.





---

# Metais do Grupo da Platina

---



## 2. Metais do Grupo da Platina

### 2.1. Definições, Propriedades e Aplicações

Os metais do grupo da platina ou *Platinum-group metals* (PGMs) são um grupo de 6 metais de transição – ruténio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), ósmio (Os), irídio (Ir) e platina (Pt) – presentes no bloco d da tabela periódica, assim agrupados por exibirem propriedades físicas e químicas semelhantes à platina. São também classificados como metais nobres, pelo que a sua baixa reactividade química, quando na forma metálica, resulta numa elevada resistência ao desgaste, a ataques químicos e à corrosão. Os PGMs apresentam ainda elevada densidade e estabilidade a altas temperaturas, assim como uma enorme actividade catalítica, consequência do aumento significativo da sua reactividade quando usados na forma de pó fino disperso, de elevada área superficial (Hartley, 1991).

À semelhança dos restantes metais nobres – ouro (Au) e prata (Ag) – os PGMs podem ser encontrados na natureza na sua forma nativa (Hoffmann, 2012). Contudo, como tendem a coexistir em depósitos minerais, é mais comum apresentarem-se sob a forma de ligas (osmirídio), ligas com outros metais (ferroplatina) ou combinados em minerais ricos em arsénio (sperrilite -  $PtAs_2$ ), telúrio (michenerite -  $PdBiTe$ ) e principalmente enxofre (irarsite -  $(Ir, Ru, Rh, Pd)AsS$ ; laurite -  $RuS_2$ ; cooperite –  $PtS$ , etc) (IPA, 2023). Esta particularidade, em conjunto com os seus pontos de fusão elevados, dificulta o isolamento destes metais, razão pela qual a sua identificação como elementos distintos só surgiu em meados do séc. XVIII - início do séc. XIX. Por contraste, a utilização no comércio de Au e Ag como moeda data das antigas civilizações da Grécia e Egipto.

Não obstante, a utilização de PGMs precede a data da sua descoberta oficial. É sabido que alguns povos indígenas sul americanos produziam ligas metálicas de ouro-platina para efeitos meramente decorativos: dada a impossibilidade de derreter a platina por fontes primitivas de calor, crê-se que os grãos de platina encontrados em areias fluviais dos rios eram soldados, através da sua mistura com reduzidas quantidades de ouro derretido, sendo que a massa sinterizada resultante, depois de homogeneizada, era moldada em pequenos artefactos (Weeks, 1956). Com a descoberta de grandes depósitos de ouro no continente americano, exploradores espanhóis relataram a existência de pepitas de um metal branco em minérios de ouro e prata, que mais tarde viriam a apelar de platina, devido à sua semelhança física com a prata (*plata* em espanhol, diminutivo de platina). A natureza menos maleável do Ir e Os, presentes nestas ligas metálicas impuras de ouro-platina, atrapalhavam a comercialização de lingotes de ouro e prata, que se apresentavam mais quebradiços, razão pela qual a platina foi decretada como impureza e descartada dos processos de mineração, até terem sido desenvolvidos métodos capazes para o seu isolamento, séculos mais tarde (Hoffmann, 2012).

Actualmente, as propriedades únicas que os PGMs exibem são exploradas nas mais diversas indústrias, como ilustrado na Figura 2.1. Na indústria do vidro, a Pt e ligas de Pt-Rh são utilizadas como molde na produção de ecrãs para dispositivos electrónicos (ex: monitores, LCDs, *touch screens*), fibra de vidro, fibras ópticas e vidros fotovoltaicos (painéis solares), tirando partido do seu elevado ponto de fusão e estabilidade a altas temperaturas (Butler, 2011); na medicina, a Pt e o Ir são usados como eléctrodos no fabrico de *pacemakers* e cateteres, devido à sua elevada conductividade eléctrica e compatibilidade biológica (IPA, 2022); a Pt é também vital na indústria farmacêutica, uma vez que é ingrediente activo em medicamentos utilizados no tratamento de diversos tipos de cancro (por exemplo, cisplatina) (IPA, 2022).

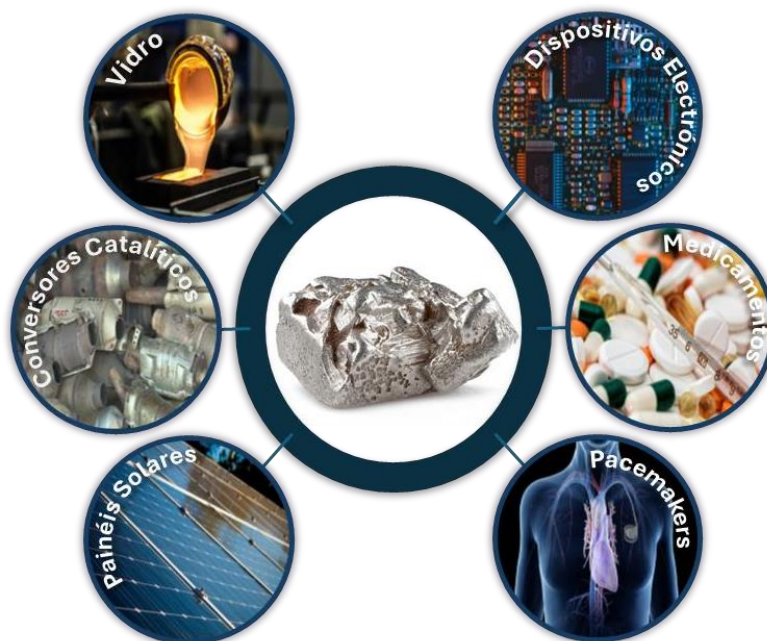


Figura 2.1 – Principais utilizações para os PGMs. Ilustração própria.

Na indústria química os PGMs são utilizados na catálise de diversas reacções, entre as quais se destaca a oxidação catalítica de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) a óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), essencial para a síntese de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) – processo de *Ostwald* - que é um dos produtos químicos mais consumidos mundialmente, dada a sua extensa utilização na produção de fertilizantes azotados para a indústria agroalimentar. Noutras aplicações, mais recentes, os PGMs têm sido utilizados nas tecnologias emergentes de produção de hidrogénio verde, nomeadamente nos electrolisadores PEM (*proton exchange membrane*) e nas células de combustível, como catalisadores das reacções ocorridas nestes dispositivos, pelo que são fulcrais para a transição energética em curso.

Porém, é na indústria automóvel que se concentra o grosso da sua aplicabilidade. Os PGMs são indispensáveis para o funcionamento de conversores catalíticos (CCs) que, como o nome indica, têm como função catalisar a conversão de gases poluentes, provenientes da combustão interna no motor automóvel, em gases menos nocivos para o ambiente, através de uma série de reacções redox. A inclusão destes dispositivos no mercado automóvel visou dar resposta à introdução de normas de protecção ambiental mais rigorosas no final do séc. XX, e culminaram na remoção de aditivos de chumbo (Pb) dos combustíveis, cuja presença inibia a actividade catalítica dos CCs (U.S. Energy Information Administration, 2022).

Os CCs são constituídos por uma câmara metálica exterior, posicionada entre o motor e o sistema de escape do automóvel; no interior, apresentam uma estrutura de favo de mel, composta por um monólito cerâmico de cordierite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), resistente a altas temperaturas, sobre o qual assenta uma camada de óxido de alumínio poroso ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) de elevada área superficial e uma mistura de aditivos metálicos; as partículas catalíticas de PGMs cobrem as paredes internas dos poros (Heck., Gulati., & Farrauto., 2001). O conversor catalítico de três vias (*Three-way catalyst*, TWC) é o tipo de CC mais comumente utilizado. Neste, as três transformações redox descritas na Figura 2.2, ocorrem espontaneamente e em simultâneo, aquando da passagem dos resíduos de combustão pela sua câmara interior (Kumar, Kumar, & Singh, 2017).

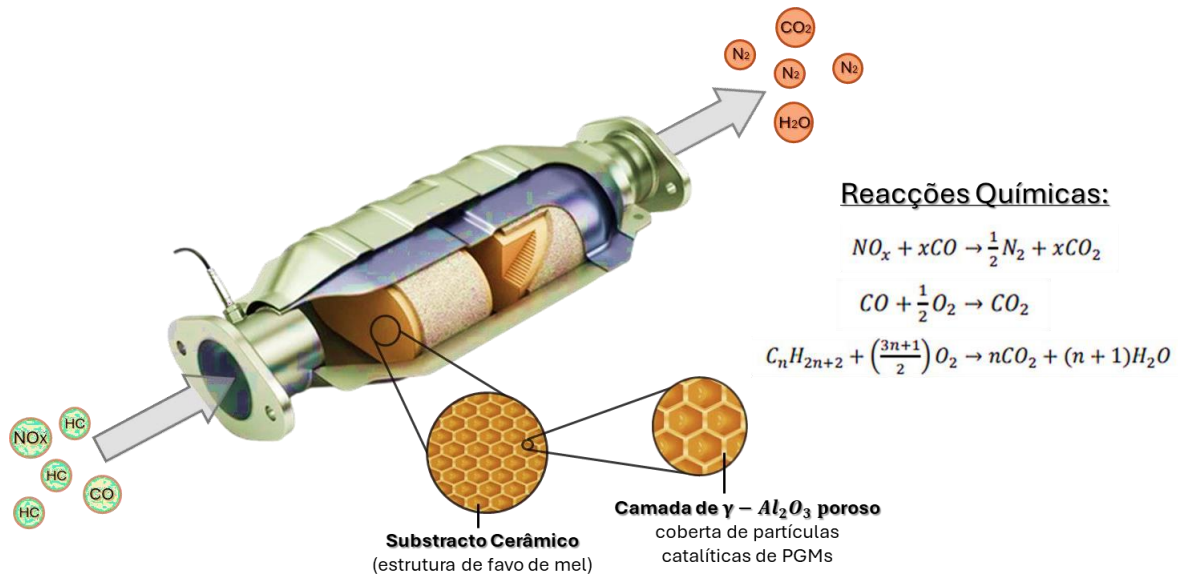


Figura 2.2 – Estrutura do TWC e transformações redox que nele ocorrem. Ilustração própria.

Dada a sua escassez na crosta terrestre e extensa aplicabilidade em sectores estratégicos da indústria, os PGMs são classificados como CRMs. A sua produção anual ronda as 450 toneladas e é significativamente inferior à verificada para outros metais de transição que coexistem nos depósitos minerais de PGMs, nomeadamente o Ni, Cu e Zn. A Pt e o Pd apresentam o maior valor comercial, sendo os restantes metais do grupo obtidos como subprodutos da sua mineração. Os depósitos naturais de Pt e Pd estão primariamente localizados na África do Sul, que detém 90% das reservas mundiais conhecidas, seguido da Rússia (3%) e Zimbabué (1%). Consequentemente, a África do Sul é o maior produtor primário destes metais, sendo responsável pela produção anual de 75% dos PGMs consumidos globalmente. A Rússia tem reservas consideravelmente menores, mas apresenta uma produção anual equiparada à da África do Sul, totalizando 26% dos PGMs produzidos, parte dos quais são obtidos como coproduto da exploração de Ni e Cu.

A instabilidade política vivida na África do Sul, assim como as tensões geopolíticas decorrentes da guerra na Ucrânia, poderão, num futuro próximo, afectar as cadeias de abastecimento dos PGMs, pelo que o desenvolvimento de metodologias sustentáveis, capazes de reciclar estas matérias-primas essenciais de dispositivos em fim de vida, é mais importante do que nunca. Estima-se que 69% dos PGMs consumidos em 2020 tenham tido origem em fontes primárias (mineração), estando os 31% restantes distribuídos por fontes secundárias, como a reciclagem de sucata: de catalisadores (25%), jóias (3%) e dispositivos electrónicos (3%) (Garside, 2023).

## 2.2. Recuperação de PGMs de fontes secundárias

A principal vantagem que a recuperação de PGMs de fontes secundárias oferece, face aos métodos tradicionais de mineração, deve-se à sua alta concentração em dispositivos gastos, principalmente nos CCs de automóvel, cujo teor ronda os 2000 g/ton de PGMs (Saidani, Kendall, Yannou, Leroy, & Cluzel, 2019). Os teores conseguidos pela exploração industrial de minérios são, em média, inferiores a 10 g/ton, pelo que a reciclagem é atraente do ponto de vista económico e ambiental, pois o consumo energético e a produção de resíduos são menores. É reportado que a quantidade de GEEs emitidos como consequência da reciclagem de 1 kg de Pt, é vinte vezes inferior ao que se verificaria através da sua exploração tradicional (Saidani, Kendall, Yannou, Leroy, & Cluzel, 2019).

O processo de recuperação de PGMs de CCs é constituído por várias etapas, que se encontram sumariadas na Figura 2.3. Numa primeira fase, o dispositivo recolhido sofre um tratamento mecânico, que envolve a moagem e trituração do seu monólito cerâmico, com a posterior redução granulométrica para o tamanho desejado. De seguida, uma série de pré-tratamentos podem ser aplicados, com vista ao enriquecimento dos PGMs na amostra, quer o dispositivo tenha sido previamente desmontado ou não. Os pré-tratamentos podem ser físicos, por remoção selectiva da camada de  $\gamma - Al_2O_3$  porosa do substrato cerâmico, mais quebradiça e onde se encontram as partículas dos PGMs; químicos, pela dissolução desta mesma camada em meio ácido, visto que a natureza refractária do substrato (cordierite) impede a sua co-lixiviação; ou térmicas, através da calcinação da amostra, mecanicamente pré-tratada, visando a transformação de impurezas metálicas em fases menos reactivas (ex: transformação da  $\gamma - Al_2O_3$  em  $\alpha - Al_2O_3$ ). O tipo de substrato cerâmico usado, a homogeneidade da amostra após trituração e a sua composição metálica são factores que podem, portanto, condicionar as subseqüentes etapas.

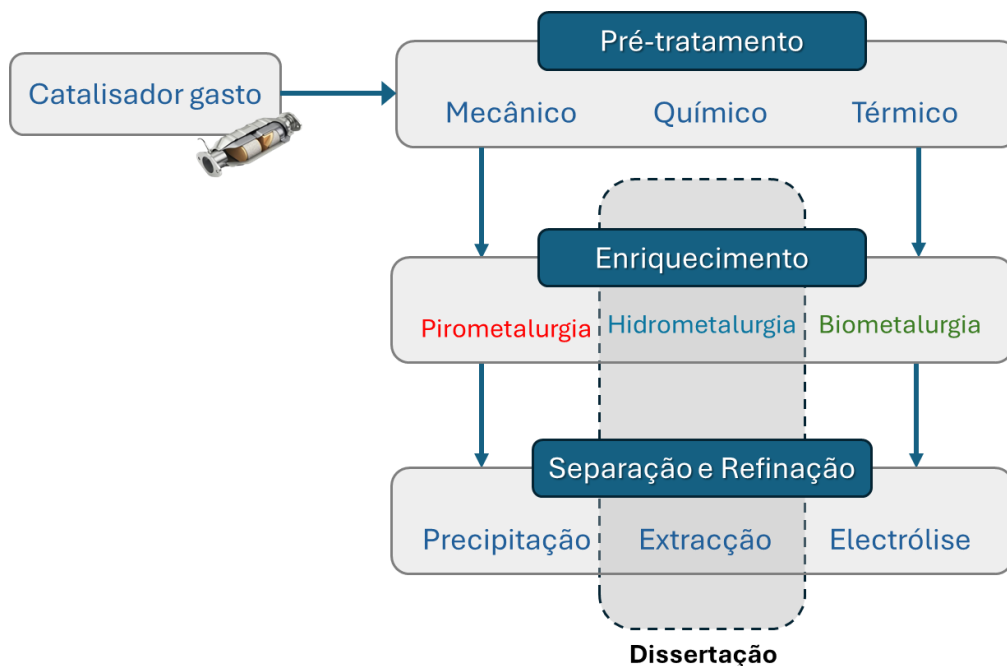


Figura 2.3 – Esquema simplificado do processo de recuperação de PGMs de dispositivos em fim-de-vida. Ilustração própria.

Na recuperação posterior, distinguem-se três abordagens: a Pirometalurgia, a Hidrometalurgia e a Biometalurgia. Esta última, ainda numa fase preliminar, parece apresentar vantagens em relação às demais, no que concerne ao consumo de energia e uso de solventes tóxicos. Nos próximos sub-capítulos serão introduzidas as particularidades das primeiras duas metodologias mencionadas, com especial foco na abordagem hidrometalúrgica, que foi em parte aplicada no desenvolvimento do trabalho descrito nesta dissertação.

## 2.2.1. Processos Pirometalúrgicos

A abordagem pirometalúrgica é empregue para a concentração e posterior refinação das amostras contendo PGMs, através de transformações, físicas e químicas, a elevadas temperaturas, tirando partido da perda de estabilidade química dos compostos metálicos nestas condições. Esta pode efectuar-se por meio de operações de fundição, cloração (directa ou na presença de carbono) ou tratamento com vapores

## Metais do Grupo da Platina

metálicos (*metal vapor treatment*). Na Tabela 2.1 estão sumariadas as características de cada processo, acompanhadas das vantagens e desvantagens associadas à sua utilização.

A fundição é o tipo de operação mais comum em pirometalurgia, pelo que é a única aplicável à escala industrial. Numa primeira fase, à amostra previamente tratada, são adicionados colectores metálicos e fundentes, a altas temperaturas: os colectores são metais não ferrosos/básicos (ex: Pb, Cu, Fe e Ni) e são adicionados como uma fase metálica liquefeita, permitindo a solubilização dos PGMs; os fundentes reduzem o ponto de fusão e asseguram a fluidez da mistura. A liga PGM-colector resultante é sujeita a processos hidrometalúrgicos (lixiviação ou electrefinação), com vista à separação do metal básico. A matriz cerâmica e as restantes impurezas são removidas sob a forma de escória, que sobrenada a mistura metálica, devido à sua menor densidade.

Tabela 2.1 – Características gerais das diferentes operações em pirometalurgia.

Operação	Características	Vantagens	Desvantagens	Referências
Fundição (com colector Pb*)	<p><b>Amostra + Colectores metálicos</b> ↓ (T &gt; 1000°C) <b>Liga PGM-colector</b> ↓ <b>Refinação (Hidrometalurgia)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Simples de operar</li> <li>✓ Baixa T<sub>fundição</sub></li> <li>✓ Refinação simples</li> <li>✓ Baixo investimento</li> <li>✓ Usado na indústria</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Emissão de gases tóxicos de PbO</li> <li>✗ Recuperação baixa para Rh (70-80%)</li> <li>✗ Custos de operação</li> </ul>	(Trinh, Lee, & Suh, 2020)
Cloração	<p><b>PGMs + Cl<sub>2</sub> (cloração directa)</b> ou <b>Cl<sub>2</sub>/CO (carbocloração)</b> Volatilização (T ~ 600°C) ↓ <b>Cloretos metálicos gasosos</b> Condensação ↓ <b>Separação (volatilidade ou adsorção)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Melhor recuperação para Rh</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Escala laboratorial</li> <li>✗ Elevada temperatura</li> <li>✗ Propensa à corrosão</li> <li>✗ Equipamento oneroso</li> <li>✗ Uso de gases tóxicos (CO, Cl<sub>2</sub>)</li> </ul>	(Kim, Woo, & Jeon, 2000)
Tratamento com vapores metálicos (com Zn)	<p><b>Amostra + óxidos metálicos</b> ↓ (T &lt; 1000°C) <b>Liga PGM-metal (dissolução em meio ácido facilitada)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Aumenta a recuperação de PGMs quando usado como tratamento pré lixiviação hidrometalúrgica</li> <li>✓ Diminui o uso de agentes químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ A dissolução de Pd e Pt em meio cloretado (HCl), sem adição de agente de oxidação, é inibida</li> </ul>	(Sasaki & Maeda, 2014)

\***Nota:** o Pb é o colector mais bem estabelecido na indústria. Contudo, metais como o Cu e Fe têm ganho destaque, pois conseguem recuperações mais elevadas, principalmente para o Rh, com um impacto ambiental menor (Kolliopoulos, Balomenos, Giannopoulou, & Yakoumis, 2014).

A grande desvantagem dos processos pirometalúrgicos reside no custo da operação contínua dos fornos, necessários para que as altas temperaturas sejam atingidas; de forma a manter o processo economicamente rentável, os fornos trabalham ininterruptamente, pelo que é comum diferentes tipos de fontes secundárias contendo PGMs serem tratadas em simultâneo (CCs de automóveis e sucata de componentes electrónicos). A composição díspar dos dispositivos tratados produz um concentrado final

altamente impuro, dificultando a sua refinação e comprometendo assim a eficiência de todo o processo. Não obstante, é a abordagem predominante na indústria.

## 2.2.2. Processos Hidrometalúrgicos

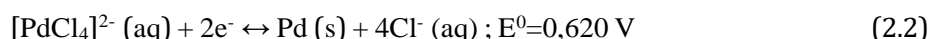
Na abordagem hidrometalúrgica, a recuperação selectiva dos PGMs é conseguida através da sua solubilização em meios aquosos adequados, seguida da sua separação e purificação a partir do meio lixiviante. Esta via tem ganho interesse nas últimas décadas, pois conseguem alcançar-se recuperações equiparadas às obtidas pela via pirometalúrgica, em condições menos agressivas, replicáveis à escala laboratorial.

Os processos hidrometalúrgicos são, geralmente, constituídos por duas etapas: a lixiviação (LX) e a extracção por solventes (ES). Em linha com o procedimento descrito na secção 2.2, é comum a realização de pré-tratamentos na amostra a lixiviar, com vista à maximização da eficiência do processo. No caso dos CCA (conversores catalíticos automóveis), é reportada a possibilidade das partículas de Rh se oxidarem espontaneamente, formando uma camada protectora de  $Rh_2O_3$  na superfície do substrato poroso, que dificulta a dissolução dos PGMs aquando da sua lixiviação. A eliminação desta camada envolve a redução por torrefacção dos óxidos de PGMs para a sua forma metálica, com recurso a agentes redutores como o  $H_2$ , ácido fórmico ( $HCOOH$ ), hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), cloreto de alumínio ( $AlCl_3$ ), *etc.* A oxidação por aquecimento é outro pré-tratamento comum: os resíduos de hidrocarbonetos não queimados, acumulados nos CCA após anos de utilização, degradam a superfície das partículas metálicas, dificultando a recuperação de PGMs; a calcinação das amostras com sais (Na, Li, K) remove estas impurezas orgânicas, melhorando a cinética da etapa de lixiviação seguinte. Recentemente, Iakovos Yakoumis e colegas desenvolveram um método hidrometalúrgico capaz de recuperar eficientemente PGMs de CCs comerciais, sem o uso de pré-tratamentos térmicos ou químicos, cuja aplicabilidade aparenta ser promissora à escala industrial (Yakoumis, Moschovi, Panou, & Panias, 2020).

### 2.2.2.1. Lixiviação de PGMs

A lixiviação consiste na solubilização das espécies metálicas de interesse em meios aquosos, através da sua interacção com soluções lixiviantes adequadas. As espécies complexas de PGMs resultantes, após serem solubilizadas no licor de lixiviação, são separadas da matriz cerâmica do dispositivo, que é, por natureza, bastante insolúvel.

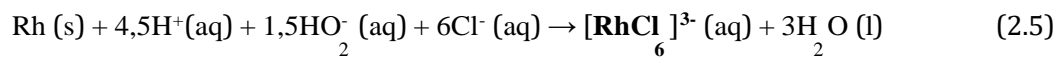
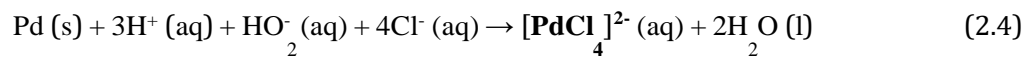
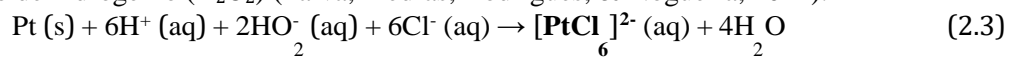
É importante lembrar que, na sua forma metálica, os metais nobres são termodinamicamente estáveis em meio ácido e básico, pelo que exibem potenciais padrão de redução ( $E^0$ ) elevados. A complexação do seu centro metálico com ligandos apropriados diminui o  $E^0$  do complexo resultante, facilitando a sua oxidação e conseqüente lixiviação. As equações (2.1) e (2.2), em baixo apresentadas, descrevem este fenómeno (exemplificado para Pd). O processo é auxiliado pela utilização de agentes oxidantes com  $E^0$  superiores ao do metal ( $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $O_3$ ,  $NaClO$ ,  $NaClO_2$ ,  $NaClO_3$ ), que asseguram que a dissolução completa dos PGMs seja cineticamente favorável.



De acordo com a literatura, uma grande variedade de ligandos pode ser utilizada para a dissolução dos PGMs. Estes ligandos podem envolver sistemas com halogéneos ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $I_2$ ), cianetos ( $NaCN$ ) ou tiocompostos (tiosulfato, tiocianato e tioureia). A dissolução com  $I_2$  é promissora, uma vez que os

iodo-complexos exibem um  $E^0$  mais baixo quando comparados com os restantes sistemas halogenados –  $E^0([\text{PtI}_6]^{2-} < [\text{PtBr}_6]^{2-} < [\text{PtCl}_6]^{2-})$ ; (Zanjani & Baghalha, 2009) relataram que um aumento na acidez da solução inicial de  $\text{I}_2$  favorece a lixiviação de Pt. Por outro lado, os bromo-complexos exibem maior estabilidade em condições mais alcalinas, onde por norma a dissolução de PGMs é mais difícil. Para ser eficiente, a lixiviação com  $\text{CN}^-$  precisa de acontecer em condições elevadas de pressão e temperatura. À semelhança do que sucede para a água régia ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ ), a maior agressividade do meio produz resíduos tóxicos como o cloreto de nitrosilo ( $\text{NOCl}$ ) e cloro ( $\text{Cl}_2$ ), que apesar de auxiliarem o processo devido aos seus  $E^0$  elevados, inviabilizam a sua utilização à escala industrial. Os tio-complexos são uma alternativa às duas classes de ligandos acima mencionadas, na medida em que os complexos formados são mais estáveis do que os conseguidos com halogenetos e o seu uso não gera lixo tóxico (Grilli, et al., 2023).

A dissolução em meio cloretado ácido ( $\text{HCl}$ ), na presença de um agente oxidante, é o sistema mais comumente estudado/utilizado para a lixiviação de PGMs. Os cloro-complexos metálicos maioritários que se formam nestas condições ( $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  e  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ) têm elevada estabilidade e a sua formação depende da  $[\text{HCl}]$  do meio; o aumento da  $[\text{Cl}^-]$  provoca um decréscimo no potencial de equilíbrio dos complexos, favorecendo a dissolução destas espécies. Nas equações (2.3) a (2.5) estão descritas as reacções que dão origem aos cloro-complexos acima mencionados, na presença do agente oxidante peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022).



Para além do tipo de agente oxidante e meio de lixiviação utilizados, o processo pode ser ainda otimizado mediante o controlo dos parâmetros: densidade da polpa, temperatura e tempo da reacção, tamanho da partícula, pH do meio, razão sólido/líquido (S/L) e agitação magnética. Na Tabela 2 são apresentados estudos nos quais a recuperação de PGMs de CCs foi conseguida por lixiviação em meios diferentes.

Tabela 2.2 – Estudos sobre recuperação de PGMs de CCA e CP (catalisadores petroquímicos) por lixiviação em meios diferentes.

Fonte Secundária	Meio de lixiviação	Extractante	Referências
CCA (com e sem camada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (5M)	Mistura de quatro óxidos de fosfina trialquilados (Cyanex 923)	(Gupta & Singh, 2013)
CCA & CP	3HCl:1HNO <sub>3</sub> (água régia)	Resina Merrifield funcionalizada (M-TETA)	(Moleko-Boyce, Makelane, Ngayeka, & Tshentu, 2022)
CCA	HCl (5M)	Derivado de malonamida (DMDPHTDMA)	(Malik & Paiva, 2010)
CCA	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (8M HCl)	Derivado de tiodiglicolamida (DMDCHTDGA)	(Méndez, Nogueira, & Paiva, 2021)

O licor de lixiviação aquoso resultante, que contém os cloro-complexos de PGMs e impurezas solubilizadas, é submetido a uma etapa de purificação, com vista à separação selectiva das diferentes espécies metálicas, através do uso de agentes (solventes) com afinidades específicas, definidos como extractantes na Tabela 2.

## 2.2.2.2. Extração por Solventes de PGMs

A etapa de extração por solventes (ES) tem como objectivo a separação e purificação dos metais de interesse, neste caso, dos PGMs, das restantes impurezas solubilizadas no licor, proveniente da etapa de lixiviação anterior. Dada a composição do substrato cerâmico dos catalisadores, estes licores apresentam um conteúdo metálico complexo, rico em Fe, Zn, Al e Ce, pelo que o uso de soluções extractantes, com afinidade específica para os PGMs, torna-se necessário para o seu isolamento. A ES pode subdividir-se em duas etapas: a extração (EX) e reextração (RX). Na primeira, ocorre a transferência eficiente e selectiva dos PGMs da fase aquosa (licor de lixiviação) para uma fase orgânica, preparada com recurso a compostos extractantes específicos; de seguida, os metais recém isolados na fase orgânica são transferidos para uma nova fase aquosa, por intermédio de agentes de reextração apropriados, a partir da qual a sua recuperação e refinação (por transformação no estado metálico ou noutra forma de interesse comercial) é facilitada. Terminada a reextração e verificando-se que a solução extractante é, de facto, selectiva para a remoção dos metais alvo, esta pode ser regenerada e reutilizada em extracções subsequentes. Na Figura 2.4 está ilustrado um esquema global da etapa de ES.

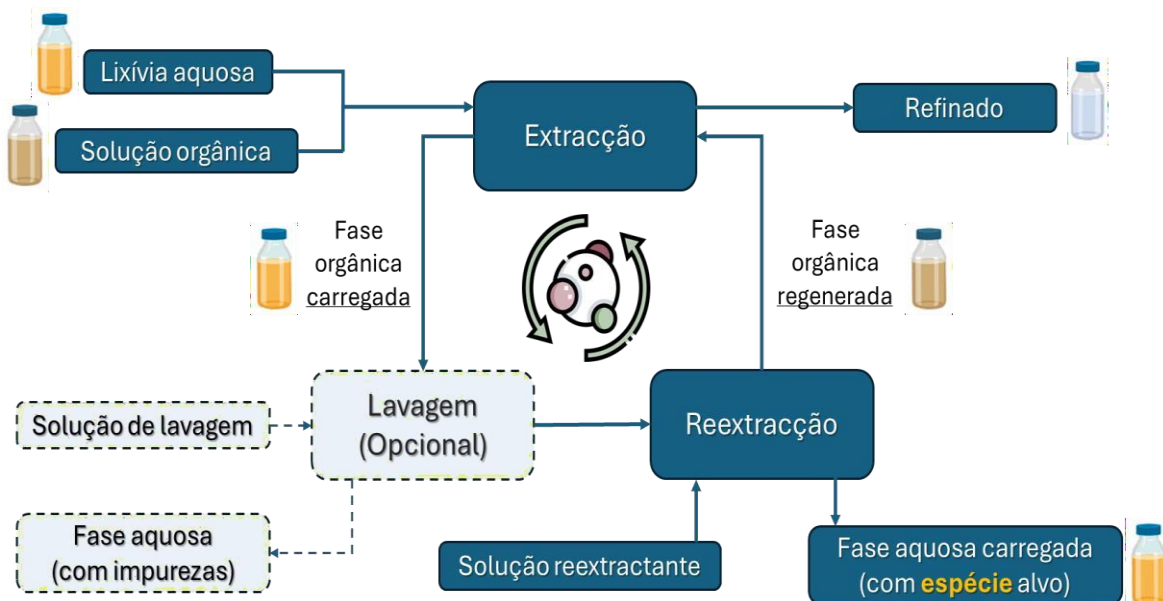


Figura 2.4 – Esquema geral do processo de extração por solventes. Ilustração própria.

Ambas as etapas (EX e RX) têm por base a técnica tradicional de extração líquido-líquido (LLE), na qual a separação das espécies metálicas é conseguida através da sua distribuição preferencial, isto é, solubilidade, entre as duas fases líquidas imiscíveis. O contacto entre fases promove a interacção química entre as moléculas extractantes (MEs) e os cloro-complexos de PGMs, viabilizando a solubilização dos iões de PGMs em meio orgânico. Estas interacções podem ser explicadas por mecanismos de complexação – por ligação do centro metálico a um ou mais ligandos (simples ou quelantes); de solvatação, no qual as moléculas de H<sub>2</sub>O circundantes aos centros metálicos dos cloro-

complexos são substituídas por MEs; ou por formação de pares iónicos, entre as espécies metálicas carregadas (aniões) e a(s) ME(s), na sua forma protonada.

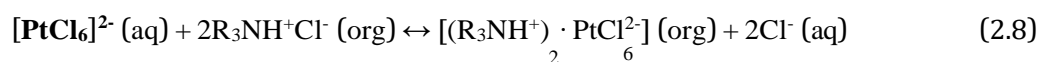
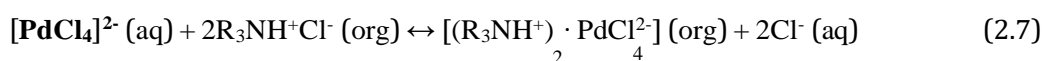
É importante notar que, apesar da LLE ter sido a abordagem escolhida no desenvolvimento do presente estudo, outras técnicas de separação podem ser empregues para o isolamento dos metais de interesse do meio lixiviante. Estas englobam técnicas de separação de membrana (Jha, Rao, Meshram, Verma, & Singh, 2020), extracção com fluídos supercríticos (Li & Xu, 2019), extracção em fase sólida por adsorção a resinas (Nagireddi, Katiyar, & Uppaluri, 2017), extracção por fotoredução (Li, et al., 2017) ou por electrodeposição (Li, et al., 2017).

A selecção de extractantes orgânicos para a recuperação selectiva de complexos de PGMs é vasta, e depende da natureza da espécie metálica alvo e do meio aquoso em que foi solubilizada. Como referido na secção anterior, a lixiviação em HCl é o sistema mais estudado para a solubilização de PGMs, resultando na formação maioritária dos cloro-complexos  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  e  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ . Nestas condições, o  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  tem tendência a hidratar-se, formando uma série de aquo-complexos do tipo  $\text{RhCl}_{6-n} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n^{(3-n)-}$  ( $0 < n < 6$ ), que são fracamente extraídos por ES directa (Malik & Paiva,

2008). A hidrofiliçidade da espécie maioritária  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , em conjunto com os efeitos estereoquímicos provocados pelo  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , explicam a baixa afinidade do Rh(III) para com os extractantes orgânicos. A inclusão de aniões volumosos na fase aquosa, como o  $\text{SnCl}_3^-$ , melhoram substancialmente a extracção de Rh(III) para a fase orgânica, principalmente em meios lixivantes com  $[\text{Cl}^-]$  mais elevada (Malik & Paiva, 2008).

Os restantes cloro-complexos,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  e  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , apresentam estabilidades termodinâmicas semelhantes. A sua separação faz-se explorando as diferenças na sua reactividade (estabilidade cinética) aquando da sua interacção com as MEs orgânicas. Um complexo metálico é tanto mais lábil quanto maior for a velocidade de troca dos ligandos presentes na sua esfera de coordenação. Em meio aquoso, o equilíbrio de troca do ligando  $\text{Cl}^-$  por  $\text{H}_2\text{O}$  estabelece-se mais rapidamente para o  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  do que para a  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ; assim, o  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  é considerado um complexo lábil, pelo que a transferência de Pd(II) para a fase orgânica ocorre preferencialmente através de mecanismos de complexação por troca de ligandos, enquanto que a da Pt(IV), devido à natureza mais inerte do seu clorocomplexo, tende a ser extraída através da formação de pares iónicos.

Tendo em conta estas características, têm sido desenvolvidos diversos sistemas de ES com vista à separação destes dois metais. Nas equações (2.6) a (2.8) estão exemplificadas as reacções para a extracção de Pd(II) e Pt(IV), através do uso dos extractantes orgânicos comerciais sulfureto de di-*n*-octilo (DOS) e tri-*n*-octilamina (Alamine 300) (Paiva, 2023), respectivamente. Com o DOS, a transferência de Pd(II) entre fases acontece através da sua complexação, por troca de ligandos, como esperado. Contudo, aminas terciárias ( $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ ) como a Alamine 300 têm uma elevada capacidade de protonação, o que favorece a formação de pares iónicos entre a ME protonada e os cloro-complexos aniónicos de Pd(II) e Pt(IV), dificultando a sua separação.



A presente dissertação teve como objecto de estudo o desenvolvimento de esquemas de ES para a recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas complexas, por intermédio do uso de extractantes orgânicos sintetizados. O *design* de novos extractantes permite a inclusão de grupos funcionais específicos na

estrutura da ME, que visam melhorar a sua selectividade/*performance* para com a espécie metálica alvo. Para melhor enquadramento, realizar-se-á um resumo dos extractantes orgânicos mais utilizados, comerciais e sintéticos, para a extracção de Pd(II), com especial foco na classe de extractantes derivados de (di)amidas, previamente estudada por este grupo de investigação.

### 2.2.2.2.A. Extractantes Comerciais

Os extractantes comerciais mais comumente usados na recuperação de Pd(II) por ES pertencem à classe das aminas terciárias, nomeadamente: Alamine 300 (Swain, Jeong, Kim, & Lee, 2010), **Alamine 308** (Makua., Langa., Saguru., & Ndlovu, 2019) e Alamine 336 (Reddy, Raju, Lee, & Park., 2010). Como referido anteriormente, em meio ácido, as aminas terciárias protonadas formam pares iónicos com os cloro-complexos aniónicos de PGMs, pelo que a extracção selectiva de Pd(II) em soluções contendo Pt(IV) nem sempre é fácil de alcançar. (Nguyen, Kumar, & Lee, 2016) testaram a selectividade da **Alamine 308** na extracção de Pd(II); para esse efeito, prepararam uma solução modelo em 6M HCl, contendo diferentes metais, de forma a simular a composição de uma lixívia real de CCA; o Pd(II) e a Pt(IV) foram co-extraídos para a fase orgânica, tendo sido posteriormente separados com recurso a soluções acídicas de tioureia, em teoria selectivas para o Pd(II).

É importante realçar que, em muitos dos estudos que serão mencionados, as soluções testadas, contendo Pd(II), são soluções modelo e não soluções reais. Tal facto constitui um problema, uma vez que os autores alegam ter desenvolvido esquemas de ES promissores, sem os terem testado em condições reais, que são muito mais adversas do que aquelas conseguidas por simulação. É comum lixívias reais de CCA apresentarem concentrações de impurezas de Al ou Ce dezenas de vezes superiores às de PGMs. A escolha do diluente orgânico é também um factor a considerar. Diluentes cloretados não são adequados para aplicação à escala industrial, pelo que a sua substituição por alternativas menos tóxicas deve ser priorizada.

Compostos organofosforados, como o **Cyanex 301** (Truong & Lee, 2018), Cyanex 921 (Mhaske & Dhadke, 2001), Cyanex 923 (Gupta & Singh, 2013) e **Cyanex 471X** (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022), também demonstram ser adequados para a extracção de Pd(II). O **Cyanex 301** em queroseno, por exemplo, foi usado na extracção selectiva de Pd(II) de uma mistura binária de Pd(II)/Pt(IV); para a gama de [HCl] estudada (0,5-9M), a extracção de Pd(II) foi quantitativa e a co-extracção de Pt(IV) negligenciável; contudo, a interacção Pd(II)-Cyanex 301 estabelece-se através de fortes ligações com o grupo P=S, pelo que a reextracção da Pd(II) é difícil. Por sua vez, com o **Cyanex 471X** em tolueno conseguiu extrair-se quantitativamente Pd(II) e Fe(III) de uma lixívia real complexa de CCA (6M HCl); o Fe(III) foi subsequentemente removido da fase orgânica (88%) por lavagem com água desmineralizada, mas a solução acídica com tioureia recuperou apenas 46% do Pd(II); a reextracção foi acompanhada pela formação de um precipitado laranja, pelo que se teoriza que este valor pode ser, na realidade, mais elevado. Na Figura 2.5 encontram-se ilustradas as estruturas dos extractantes comerciais referidos (a **negrito** no texto).

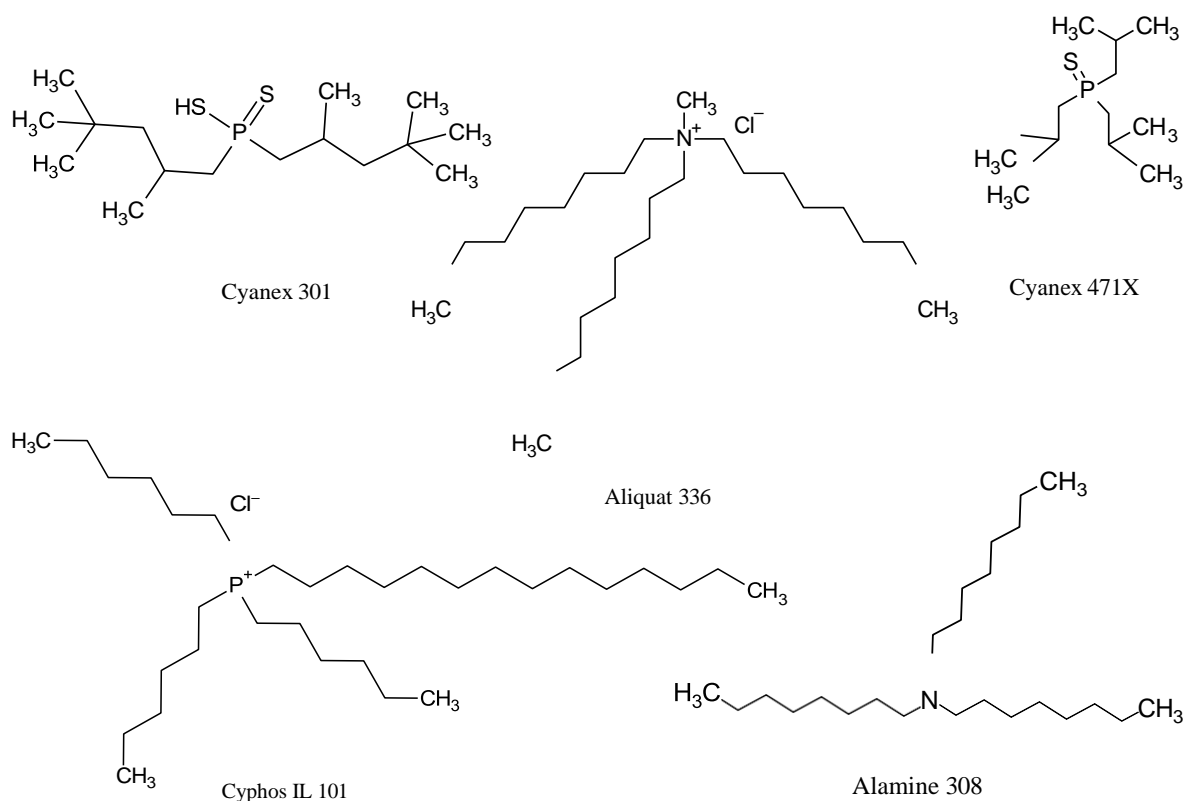


Figura 2.5 – Estrutura dos extractantes comerciais: triocetilamina (**Alamine 308**); ácido [bis (2,4,4-trimetilpentil)] fosfinoditióico (**Cyanex 301**); sulfureto de triisobutilfosfina (**Cyanex 471X**); cloreto de trihexiltetradecilfosfónio (**Cyphos 101**) e cloreto de triocetilmetilamónio (**Aliquat 336**).

Os líquidos iónicos (LIs), tal como o **Aliquat 336** (sal de amónio quaternário) (Peng & Tsai, 2013) ou, mais recentemente, sais de fosfónio quaternários, como o Cyphos 101 (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022), Cyphos 102 (Rzelewska-Piekut & Regel-Rosocka, 2019) ou Cyphos 104 (Cieszynska & Wisniewski, 2011), têm sido vistos como substitutos promissores dos extractantes orgânicos convencionais devido à flexibilidade da sua estrutura, elevada mobilidade iónica e baixa volatilidade. (Cieszynska & Wisniewski, 2011) reportaram que o **Cyphos 101** e Cyphos 104, em tolueno, podem ser empregues para a extracção selectiva e quantitativa de Pd(II), de soluções binárias contendo metais que não a Pt(IV), preparadas em 0,1M HCl; para 3M HCl, verifica-se a co-extracção de impurezas como o Pb e Fe. Na presença de Pt(IV), os LIs estudados não demonstram selectividade para o Pd(II), sendo a co-extracção mais elevada quando as fases aquosas a extrair têm maior [HCl].

A perda de selectividade mencionada é consequência do aumento de competição entre as espécies aniónicas  $[PtCl_6]^{2-}$  e  $[PdCl_4]^{2-}$ ; nestes casos, ambas as reacções de extracção seguem a formação de pares iónicos, pela ordem  $[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-}$ , logo a extracção de Pt(IV) é priorizada. Este fenómeno foi parcialmente corroborado por (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022), aquando do estudo da extracção de Pd(II) com **Cyphos 101** em tolueno, de uma solução lixiviante real de CCA (6M HCl); a recuperação de Pd(II) e Pt(IV) foi completa (100%), apenas acompanhada da co-extracção significativa de Fe(III) e Zn(II); uma posterior lavagem com água desmineralizada removeu 41% do Fe(III) presente na fase orgânica; não obstante, a solução de tioureia não produziu os resultados pretendidos, reextraindo Pd(II) (34%) e quantidades razoáveis de Pt(IV) (16,2%) e Fe(III) (58,2%).

Em suma, as limitações ao nível da selectividade acima referidas não devem desencorajar o desenvolvimento de esquemas de ES para a extracção e consequente reciclagem de Pd(II) que dependam exclusivamente de extractantes orgânicos comerciais. Na realidade, este seria o cenário ideal para a

implementação na indústria, dada a acessibilidade destes extractantes no mercado.

### 2.2.2.2.B. Extractantes Sintéticos

De entre os diversos tipos de compostos orgânicos já sintetizados, que visam combinar eficiência e selectividade para a recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas complexas, destacam-se os derivados de sulfóxidos (Pan, Bao, & Gu, 2013) e de ditioéteres (Traeger, König, Städtke, & Holdt, 2012). Estruturas supramoleculares como os calix[*n*]arenos (Yamada, Gandhi, Kunda, & Hamada, 2016) também já foram testadas, mas os resultados obtidos não parecem compensar o seu elaborado processo de síntese.

De acordo com a regra de HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*), o Pd(II) é classificado como um ácido macio, pelo que exhibe elevada afinidade para extractantes (bases) que possuam átomos doadores macios, como os tioéteres. Assim, os tioéteres têm a capacidade de formar complexos com diferentes metais de transição. Os ditioéteres, em particular, possuem uma unidade quelante rígida, ideal para a complexação com  $[PdCl_4]^{2-}$ , de geometria quadrangular plana à volta do Pd(II). De forma a evitar a oxidação dos heteroátomos de enxofre (S), aquando do seu contacto com a fase aquosa (lixívia), são incluídos ligandos atratores de electrões na estrutura da ME que permitem controlar a densidade electrónica do átomo de S e, conseqüentemente, a estabilidade do complexo resultante. (Traeger, König, Städtke, & Holdt, 2012) reportaram que o ditioéter insaturado 1,2-bis(2-metoxietiltio)benzeno tem a capacidade de extrair selectivamente Pd(II) de uma lixívia real de CCA (2M HCl); a solução extractante foi preparada em 1,2-diclorobenzeno (1,2-DCB) que, apesar de ser menos volátil que o clorofórmio (outro diluente testado), é também um solvente tóxico; o agente de reextração usado foi, novamente, uma solução acídica de tiourea. Ao fim de 5 ciclos sucessivos de extração-reextração, a recuperação de Pd(II) não é afectada. Não obstante, a cinética das reacções de extração (24h) e reextração (3h), aliada à toxicidade do diluente 1,2-DCB, são uma barreira difícil de ultrapassar para futuras aplicações.

#### 2.2.2.2.B1. Extractantes derivados de amidas

Os extractantes derivados de amidas, em particular os extractantes funcionalizados com heteroátomos de S, são interessantes para a extração selectiva de Pd(II) de soluções cloretadas complexas, devido à predominância de mecanismos de extração com base na complexação/troca de ligandos, que é consequência do carácter doador do átomo de S. Como referido anteriormente, a complexação é um mecanismo mais apropriado para a separação de soluções binárias de Pd/Pt do que mecanismos que dependam exclusivamente da formação de pares iónicos entre os cloro-complexos aniónicos de PGMS e ME(s) protonada(s).

Monoamidias sulfuretadas (Narita, Morisaku, Tamura, & Tanaka, 2014), ditiodiglicolamidias (EBTGA) (Mowafy & Shammari, 2019) e tioidiglicolamidias (TDGA) (Paiva, Carvalho, Costa, da Costa, & Nogueira, 2014) são exemplos de derivados de amidas estudados para a recuperação de Pd(II). Para além da presença de grupos funcionais que permitam a coordenação, o tipo e tamanho dos substituintes na ME, assim como o solvente usado na sua diluição, têm um papel importante no comportamento de extração do ião metálico.

Os extractantes sulfuretados contendo grupos fenilo (-Ph) exibem menor afinidade para com o Pd(II) quando comparados com extractantes com grupos alquilo; o grupo -Ph, para além de retirar densidade electrónica ao átomo de S, provoca efeitos estereoquímicos na ME devido ao seu volume, o que prejudica a interacção desta com o Pd(II). (Narita, Morisaku, Tamura, & Tanaka, 2014) comprovaram este efeito estrutural através do estudo de quatro monoamidias sulfuretadas – Figura 2.6 – compostas por diferentes substituintes nos átomos de N e diferentes grupos terminais; a *performance* da extração de Pd(II) seguiu a ordem: **MO4**>**DO3**≈**MO3**>**MOPh**, confirmando que os grupos terminais volumosos nas proximidades do átomo de S (onde ocorre a coordenação) inibem a afinidade dos extractantes;

constatou-se também que, quanto maior o espaçamento entre o átomo de S e o grupo carbonilo da amida, melhor é a extracção.

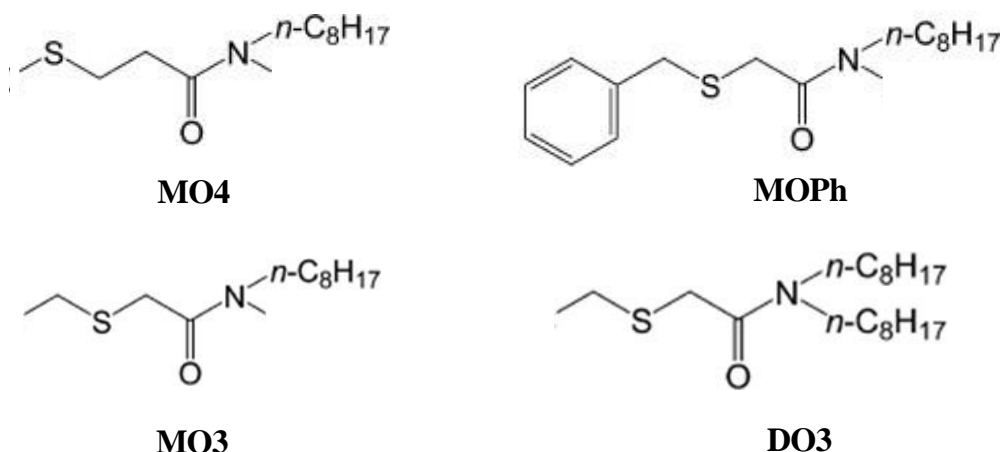


Figura 2.6 – Estrutura das quatro monoamidas sulfuretadas: *N*-metil-*N*-*n*-octil-4-tiopentanamida (**MO4**), *N*-metil-*N*-*n*-octil-3-tiopentanamida (**MO3**), *N*-metil-*N*-*n*-octil-fenil-3-tiopentanamida (**MOPh**) e *N,N*-di-*n*-octil-3-tiopentanamida (**DO3**).

Neste grupo de investigação, Paiva e colaboradores testaram a *performance* de um novo derivado de tiodiglicolamida - *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dicrolohexiltiodiglicolamida (**DMDCHTDGA**), cuja estrutura se encontra ilustrada na Figura 2.7 – em 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) (Paiva, Carvalho, Costa, da Costa, & Nogueira, 2014) e tolueno (Ortet & Paiva, 2015), para a extracção de Pd(II) de soluções cloretadas complexas. Para soluções modelo monometálicas, a diluição em tolueno prejudica a afinidade da **DMDCHTDGA** para com o Pd(II), em especial para fases aquosas com maior [HCl]; em 1,2-DCE, a extracção de Pd(II) é quantitativa e independente da [HCl] da fase aquosa. Teorizou-se que esta mudança de comportamento é devida às interações soluto-diluyente que se estabelecem entre o  $[PdCl_4]^{2-}$  e as moléculas do diluyente. O 1,2-DCE tem um momento dipolar mais elevado, pelo que a sua polarizabilidade facilita a transferência do  $[PdCl_4]^{2-}$  como par iónico, entre fases.

Na presença de Pt(IV) e para os dois diluentes testados, a **DMDCHTDGA** não é selectiva para o Pd(II); a co-extracção de Pt(IV) é tanto mais significativa quanto maior a [HCl] da fase aquosa a extrair; a reextracção com agentes específicos é possível. É sugerido que a formação de pares iónicos, por protonação da **DMDCHTDGA**, é o mecanismo envolvido na transferência dos dois PGMs para a fase orgânica, o que ajuda a explicar a falta de selectividade do composto em soluções cloretadas mais concentradas, onde por norma a competição entre as espécies aniónicas  $[PtCl_6]^{2-}$  e  $[PdCl_4]^{2-}$  é maior.

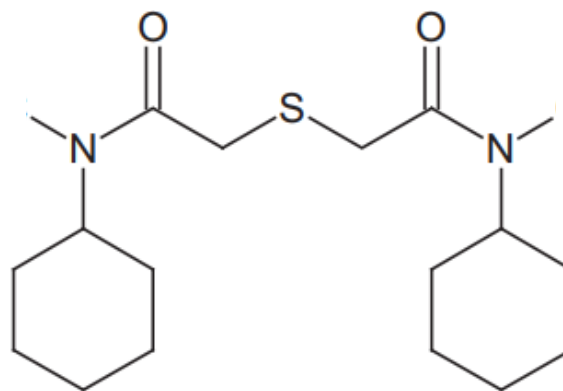


Figura 2.7 – Estrutura do extractante orgânico derivado de tiodiglicolamida *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dicrolohexiltiodiglicolamida (**DMDCHTDGA**).

Recentemente, (Narita, Morisaku, & Tanaka, 2021) examinaram o efeito estrutural em três diamidas sulfuretadas (*N,N'*-dimetil-*N,N'*-difenil), derivadas de tiodiglicolamida (**MPTDGA**), ditiodiglicolamida (**MPEBTGA**) e tiodipropanamida (**MPTDPA**), cujas estruturas se encontram ilustradas na Figura 2.8. O diluyente utilizado em todos os ensaios foi o clorofórmio. A comparação entre a extractabilidade da **MPTDGA** e **MPTDPA** permitiu aferir a influência da distância de ligação entre os dois grupos amida;

a inclusão da **MPEBTGA** decorreu dos resultados promissores alcançados num estudo anterior (Mowafy & Shammari, 2019), no qual uma série de novos derivados de ditioglicolamida foram testados para a recuperação de Pd(II); a *N,N'*-dihexil-*N,N'*-dioctilditioglicolamida (**DHDODTDGA**), em particular, demonstrou elevada eficiência e selectividade para o Pd(II), aquando do seu contacto com uma solução modelo de catalisador gasto, reforçando a potencial aplicabilidade destes extractantes na recuperação de Pd(II).

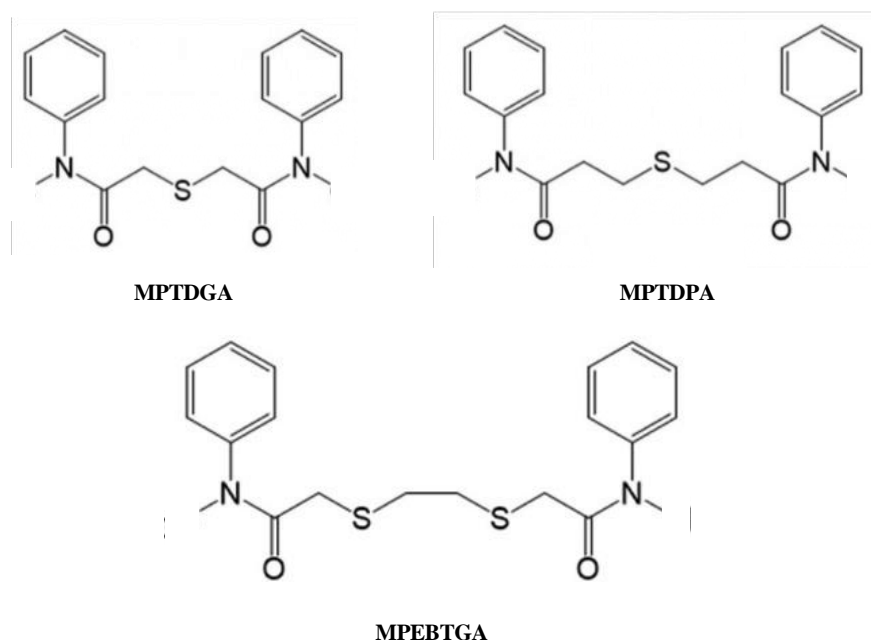


Figura 2.8 - Estrutura das três diamidas sulfuretadas sintetizadas: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difeniltioglicolamida (**MPTDGA**), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difeniltioacetamida (**MPTDPA**) e *N,N'*-dimetil-*N,N'*-difeniltioacetamida (**MPEBTGA**).

Após contacto com soluções monometálicas de Pd(II) em 3M HCl, a eficiência da extracção foi quantitativa e seguiu a ordem: **MPEBTGA** > **MPTDPA** > **MPTDGA**. A superior *performance* da **MPEBTGA** foi atribuída à presença de dois heteroátomos de S que, como comprovado em (Vats, Kannan, Sundararajan, Kumar, & Drew, 2015), se coordenam directamente ao Pd(II), proporcionando um efeito quelante estabilizador ao complexo [PdCl<sub>2</sub>(MPEBTGA)]. Para a **MPTDPA** e **MPTDGA**, os complexos formados têm estequiometria 1:2 (Pd(II):ME). Os resultados sugerem ainda que a existência de grupos volumosos na vizinhança do átomo de S prejudica a afinidade do extractante, corroborando os resultados obtidos por (Narita, Morisaku, Tamura, & Tanaka, 2014) no estudo com monoamidas sulfuretadas, anteriormente mencionado.

Na presença de Pt(IV), os três extractantes exibem selectividade para o Pd(II). Em primeiro lugar, para a gama de [HCl] na fase aquosa estudada (<3M HCl), a espécie maioritária [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> é demasiado inerte para induzir reacções de troca de ligando com as MEs. No mais, nenhuma das diamidas se protonou, inviabilizando a extracção de Pt(IV) por formação de pares iónicos. A reextracção do Pd(II) da fase orgânica realizou-se com soluções de amónia e foi superior a 90%, em todos os casos.

No seguimento destes estudos e de forma a dar continuidade ao trabalho já desenvolvido por este grupo de investigação, a presente dissertação teve como objectivo testar a recuperação por ES de Pd(II) de soluções cloretadas complexas, através do seu contacto com dois novos extractantes orgânicos, derivados de tiodipropanamida (**DMDCHTDPA**) e ditiopropanamida (**Di-Sulfide**), cujas estruturas se encontram representadas na Figura 2.9. A escolha destas diamidas teve por base os resultados promissores alcançados para extractantes com estrutura similar, nomeadamente a **DMDCHTDGA**

(Figura 2.7) e **MPEBTGA** (Figura 2.8), respectivamente. As considerações acerca do efeito estrutural da diamida, e o efeito provocado pela presença de dois átomos de S, foram assim consideradas:

- 1) A **DMDCHTDPA** tem mais um átomo de C entre os átomos de S e N, quando comparada com a **DMDCHTDGA** (efeito estrutural);
- 2) A **Di-Sulfide** deriva da **DMDCHTDPA**, tendo na sua composição dois átomos de S ligados consecutivamente (efeito quelante).

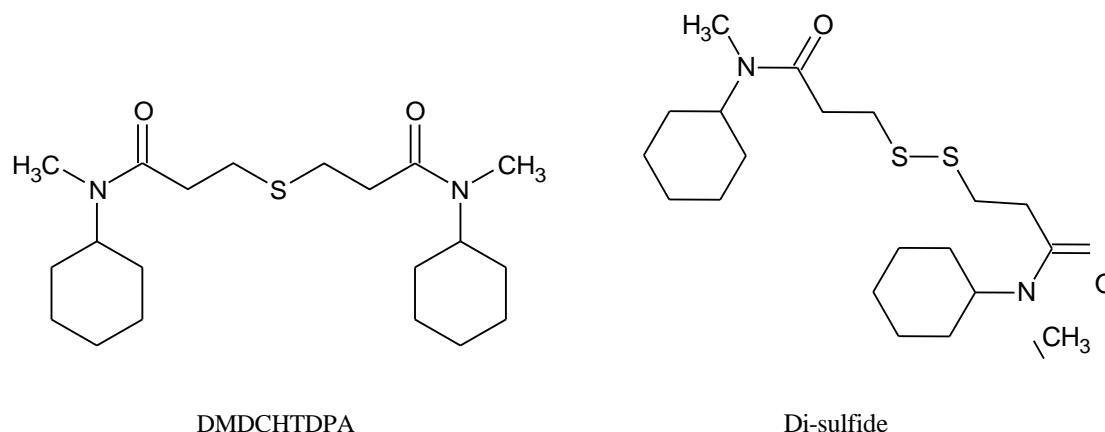
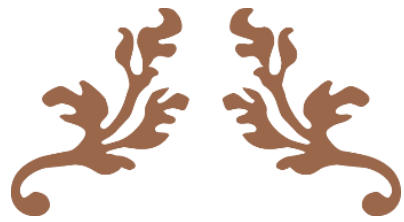


Figura 2.9 – Estrutura das diamidas estudadas - *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexiltiodipropanamida (**DMDCHTDPA**) e *N,N'*-dimetil-*N,N'*-díciclohexilditiodipropanamida (**Di-Sulfide**).

Os extractantes orgânicos representados na Figura 2.9 foram sintetizados, purificados e caracterizados com recurso a diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. De seguida, foram realizados testes preliminares de forma a aferir a sua extractabilidade para com o Pd(II), em diferentes [HCl] de fase aquosa monometálica. Não se obtiveram bons resultados para a **Di-Sulfide**, pelo que a sua utilização nos restantes estudos foi diminuta. As condições de extracção foram optimizadas através do estudo de parâmetros cinéticos, estequiométricos e de [extractante], que permitiram propor as reacções envolvidas na extracção de Pd(II) para a fase orgânica. A selectividade da **DMDCHTDPA** para Pd(II) foi investigada através do seu contacto com soluções aquosas modelo de complexidade metálica variada. Por último, os sistemas extractivos foram testados com soluções reais, por contacto com duas lixívias, uma de CCA e outra de CP. O solvente usado na diluição de todas as fases orgânicas foi o tolueno, com excepção dos ensaios realizados no estudo da adição de modificadores ao **Di-Sulfide**, no qual foram testados outros diluentes e suas misturas.



---

# Métodos Experimentais

---



### 3. Métodos Experimentais

A presente dissertação teve como objecto de estudo o comportamento de dois novos extractantes orgânicos, derivados de diamida – **DMDCHTDPA** e *Di-Sulfide* – para a ES de Pd(II), de soluções cloretadas complexas. Os dois extractantes foram sintetizados, purificados e caracterizados com recurso a diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Numa primeira fase, de modo a investigar a afinidade destes extractantes para com o Pd(II), realizaram-se uma série de estudos com fases aquosas modelo monometálicas. Uma vez aferida a influência de diversos parâmetros experimentais na extracção, e estabelecidas as condições que produziram os melhores resultados, foram conduzidos estudos de selectividade para o Pd(II) através do contacto das fases orgânicas com soluções aquosas complexas, replicando a composição metálica variada das lixívias reais. Na última fase do estudo investigou-se a extracção de Pd(II) de soluções reais, provenientes da lixiviação de catalisadores gastos.

#### 3.1. Síntese de Extractantes Orgânicos

A síntese da **DMDCHTDPA** e *Di-Sulfide* teve como base o procedimento adoptado para a síntese de amidas terciárias (reacção de *Schotten-Baumann*), que envolve a reacção de adição-eliminação entre o cloreto de acilo (R-COCl) e uma amina. O intermediário de R-COCl é bastante reactivo e a sua conversão numa amida terciária (R-CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) é conseguida por reacção com uma amina secundária (R<sub>1</sub>-NHR<sub>2</sub>). A única diferença entre as duas sínteses foi o reagente limitante de partida (ácido carboxílico, RCOOH) usado, que para a **DMDCHTDPA** foi o ácido 3,3'-tiodipropiónico (99%, fornecido por Sigma-Aldrich) e para a *Di-Sulfide*, o ácido 3,3'-ditiodipropiónico (99%, fornecido por Sigma-Aldrich). A título de exemplo, será descrito o procedimento seguido para a síntese da **DMDCHTDPA** (que foi feito em duplicado) em conjunto com algumas observações experimentais. Na Figura 3.1 encontra-se ilustrada a sua reacção global.

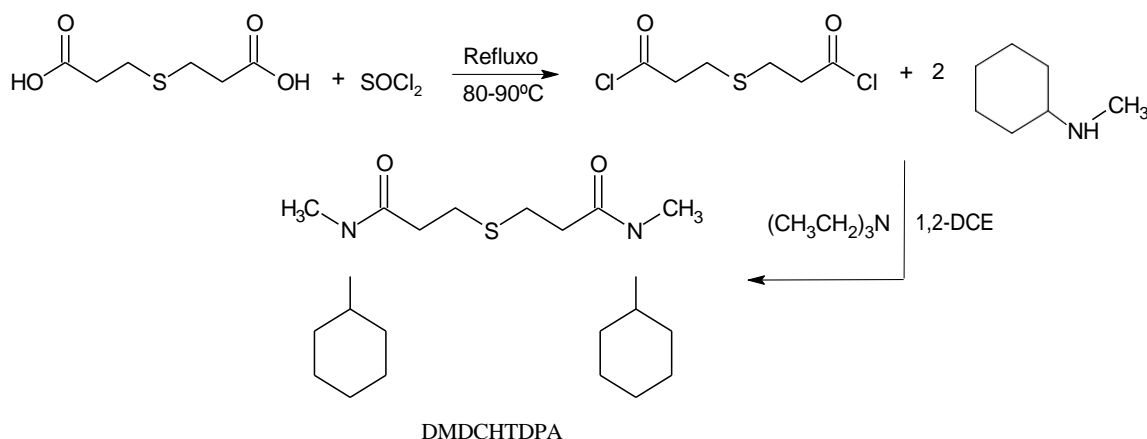


Figura 3.1 – Reacção global da síntese do composto orgânico DMDCHTDPA.

Em primeiro lugar, quantidades adequadas de ácido 3,3'-tiodipropiónico (10g; 0,056 mol) e de cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) (8,75 mL; 0,120 mol) (99%, fornecido por Fluka) foram colocadas num balão de fundo redondo de duas tubuladuras. A mistura reaccional foi deixada em refluxo durante 2h. Nos primeiros instantes do refluxo, a dissolução rápida do sólido foi acompanhada pela libertação de fumos brancos, possivelmente ácido clorídrico (HCl) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), como seria de esperar. A temperatura foi mantida entre os 80-90°C, um pouco acima dos 60°C recomendados no artigo base, uma vez que a massa molecular dos compostos de partida é, neste caso, mais elevada. Finalizado o refluxo, a solução adoptou uma coloração amarelada, indicativa de que o R-COCl intermediário foi sintetizado

com sucesso (1ª reacção de adição-eliminação). Após arrefecimento à temperatura ambiente (15 min), colocou-se a mistura reaccional num banho de gelo e adicionou-se o solvente 1,2-dicloroetano (1,2-DCE, 20 mL) (99%, fornecido por Sigma-Aldrich). Como a reacção entre o R-COCl e a mistura de aminas é exotérmica, a adição da mistura de *N*-ciclohexilmetilamina (15,9 mL; 0,120 mol) (98%, fornecido por Fluka) e trietilamina (16,7 mL; 0,120 mol) (99%, fornecido por Sigma-Aldrich) em 1,2-DCE (60 mL) ocorreu lentamente, sob agitação magnética, num banho de gelo. Realizou-se um novo refluxo (1h), após o qual a mistura reaccional foi arrefecida e deixada em agitação durante mais 12h (2ª reacção de adição-eliminação). A fase orgânica foi purificada através de sucessivas lavagens com: água destilada, solução de 3M HCl (fornecido por Fisher Scientific, UK) e solução de bicarbonato de sódio 5% (w/v) (NaHCO<sub>3</sub>) (95%, fornecido por Fisher Scientific, UK), pela ordem descrita abaixo:

- Lavagens
- 1ª e água destilada ⇒ remover possíveis sólidos;
  - 2ª e solução 3M HCl ⇒ remover restos de amina que não reagiram;
  - 3ª e água destilada ⇒ reduzir a quantidade de ácido na fase orgânica;
  - 4ª e solução de NaHCO<sub>3</sub> 5% (w/v) ⇒ remover/neutralizar o ácido;
  - 5ª e água destilada.

Por último, realizou-se uma secagem com sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (98%, fornecido por Sigma Aldrich) para remover possíveis vestígios de água na solução orgânica. Esta foi filtrada para um balão de fundo redondo e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo (Büchi R-200). Para assegurar a completa remoção do solvente, todas as amostras foram ainda evaporadas com azoto líquido, em alto vácuo. Para a síntese da **Di-Sulfide** as quantidades empregues foram: ácido 3,3'-ditiodipropiónico (10g; 0,048 mol), SOCl<sub>2</sub> (7,5 mL; 0,103 mol), *N*-ciclohexilmetilamina (13,6 mL; 0,103 mol) e trietilamina (14,4 mL; 0,103 mol). Terminadas as sínteses, obtiveram-se três líquidos castanhos viscosos, sendo a amostra de **Di-Sulfide** distintivamente mais escura. Os rendimentos globais foram de 59,3% (**DMDCHTDPA 1**), 82,5% (**DMDCHTDPA 2**) e 86,6% (**Di-Sulfide**). É importante realçar que estes valores foram calculados logo após a síntese dos compostos, ainda numa fase inicial do estudo e antes de ter sido usada a bomba de alto vácuo. Assim, os rendimentos reais são inferiores, pois as amostras continham quantidades consideráveis de 1,2-DCE, difíceis de remover somente com o evaporador rotativo.

A caracterização dos compostos foi efectuada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Mattson, modelo Satellite FTIR), de espectrofotometria UV-Vis (Spectronic Camspec, modelo M550 duplo feixe) e por ressonância magnética nuclear de protão (<sup>1</sup>H) e carbono (<sup>13</sup>C) (Bruker, 400 e 100 MHz, respectivamente, Ultra Shield). A quantificação do teor dos compostos nas amostras foi realizada por cromatografia líquida de alta *performance* HPLC-DAD-MS e HPLC-HRMS/MS. O sistema LC-MS é composto por um HPLC Dionex Ultimate 3000SD com detector de matriz de díodos (DAD) acoplado a um espectrómetro de massa LCQ *Fleet* com um analisador armadilha de iões quadrupolar e fonte de ionização por ESI (Thermo Scientific, MA, USA). O espectrómetro de massa operou no modo ESI negativo e positivo.

### 3.2. Extracção por Solventes – Soluções Modelo

O estudo da afinidade dos extractantes - **DMDCHTDPA** e **Di-Sulfide** – para com o Pd(II), teve início através da avaliação preliminar do seu comportamento perante fases aquosas de diferentes [HCl]. O processo consistiu numa etapa de extracção, na qual se promoveu o contacto entre a solução aquosa de Pd(II) modelo e a solução extractante orgânica, seguida de uma etapa de reextracção, que envolveu o

contacto da fase orgânica carregada com uma solução aquosa reextractante, selectiva para Pd(II). Na Figura 3.2 encontra-se ilustrado o esquema geral de extracção-reextracção adoptado, que teve como base a técnica de LLE (Anexo II).

Assim, iguais volumes de solução aquosa contendo 50 mg/L Pd(II) em 1, 3, 5, 6 e 8M HCl, e 0,02M de **DMDCHTDPA/Di-Sulfide** ( $V=15$  mL) em tolueno foram postos em contacto de forma a manter a razão de fases aquosa/orgânica unitária ( $A/O=1$ ). A extracção ocorreu num *erlenmeyer* rolhado, sob agitação magnética constante de 700-800 rpm, durante 30 min e à temperatura ambiente. Na etapa de reextracção, a fase orgânica proveniente da etapa anterior de extracção, em teoria carregada com Pd(II), foi contactada com igual volume de solução de reextracção 0,1M tioureia em 1M HCl ( $V=14$  mL,  $A/O=1$ , 30 min,  $T_{amb}$ ), também num *erlenmeyer* rolhado. Todas as fases aquosas, após o término do tempo de contacto, foram filtradas por filtração simples com papel de filtro e guardadas em recipientes adequados, para análise do conteúdo metálico de Pd(II) por espectroscopia de absorção atómica (EAA) (AnalytikJENA, modelo novAA 350,  $\lambda(\text{Pd})=244,8$  nm, mistura acetileno/ar). As concentrações metálicas nas fases orgânicas foram calculadas por balanço de massas, pela diferença entre as [Pd(II)] nas fases aquosas antes da extracção, após a extracção e após a reextracção (todas determinadas por EAA).

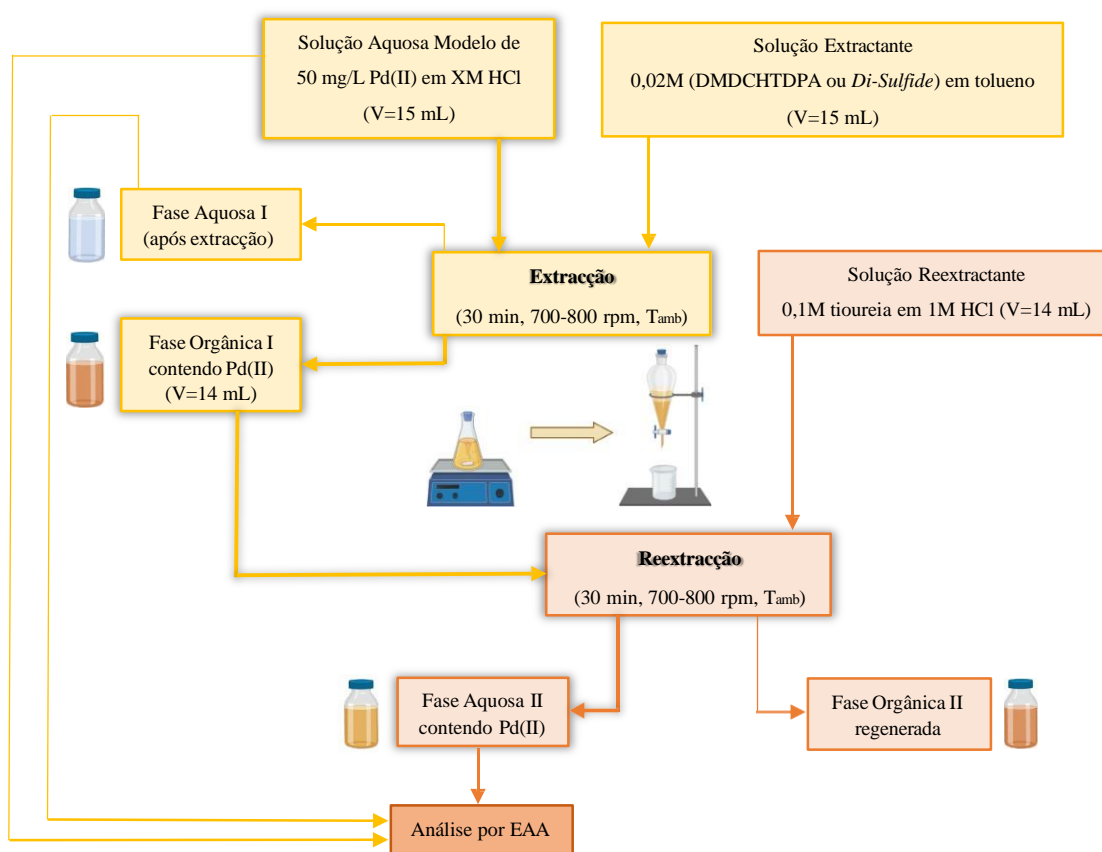


Figura 3.2 - Esquema geral de extracção-reextracção adoptado nos ensaios preliminares de recuperação de Pd(II) por contacto com fases orgânicas de DMDCHTDPA e Di-Sulfide, em tolueno. A sombreado está indicado o percurso ideal de Pd(II) entre fases.

É importante notar que, em todos os ensaios realizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, a separação de fases, terminado o tempo de contacto, seguiu a mesma metodologia. As fases orgânicas eram compostas de solução extractante em tolueno, com o metal de interesse selectivamente extraído. Acontece que o tolueno tem uma densidade mais baixa ( $\rho = 0,865$  g/cm<sup>3</sup>) do que as fases aquosas

cloretadas (exemplo: HCl 6M,  $\rho = 1,10 \text{ g/cm}^3$ ). Portanto, aquando da separação de fases na ampola de decantação, a fase orgânica encontrava-se por cima e a fase aquosa por baixo, facilitando o processo de filtração seguinte. Após separação da fase aquosa, a fase orgânica foi sempre transferida pela boca da ampola, para evitar contaminações.

As soluções aquosas monometálicas em HCl foram preparadas para terem uma [Pd(II)] de 50 mg/L, que é um valor consideravelmente inferior aos encontrados em soluções lixiviantes reais, que podem superar os 1000 mg/L. Os materiais de referência certificados (MRCs) de PGMs têm um preço elevado, pelo que um estudo extensivo utilizando soluções modelo, com concentrações metálicas de PGMs similares à das lixívias reais, não seria economicamente viável. De acordo com cálculos estequiométricos, volumes adequados de solução de Pd(II) (solução padrão de Pd 1000  $\mu\text{g/mL}$  em 10-20% HCl, fornecido por Chem-Lab) e de HCl (37%, fornecido por Fisher Scientific, UK) foram pipetados para balões volumétricos, para preparar soluções aquosas de 50 mg/L de Pd(II) em diferentes [HCl].

Inicialmente, as soluções extractantes prepararam-se para apresentarem uma concentração molar 30 a 40 vezes superior à [Pd(II)] que se pretendia extrair. Esta [extractante] foi escolhida com base em estudos prévios feitos por este grupo de investigação e ajustaram-se numa fase posterior do trabalho. Para este efeito, quantidades adequadas de **DMDCHTDPA 2** e **DS** foram pesadas para um copo, diluídas com tolueno e transferidas para balões volumétricos, que foram aferidos até ao traço com auxílio de uma pipeta de *Pasteur*. O tolueno foi o diluente utilizado em todos os ensaios, exceptuando os ensaios referentes ao estudo da adição de modificadores em soluções orgânicas de *Di-Sulfide*.

### 3.2.1. Cinética da Extração de Pd(II) pela DMDCHTDPA

O procedimento adoptado no estudo da determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de extração, foi em parte idêntico ao descrito na secção anterior. Não se realizaram as etapas de reextração e só foi testada a **DMDCHTDPA**. Os tempos de equilíbrio estudados variaram entre 1 e 60 min. Nestes ensaios, apenas as fases aquosas de Pd(II) em 1M e 5M HCl foram utilizadas. As fases aquosas antes e após extração foram analisadas por EAA e a [Pd(II)] nas fases orgânicas determinou-se por balanço de massas. Na Figura 3.3 está representado o esquema de ES aplicado neste estudo.

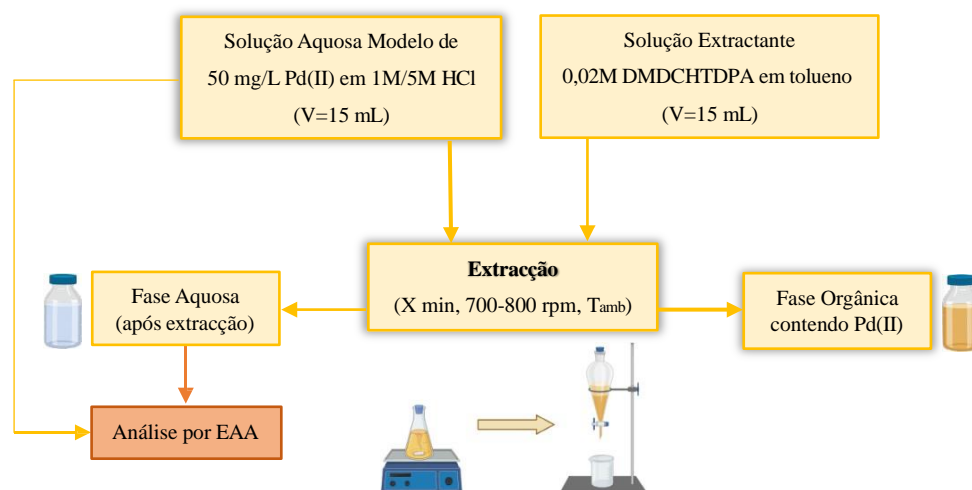


Figura 3.3 - Esquema de extração de Pd(II) adoptado nos estudos cinéticos envolvendo a DMDCHTDPA.

### 3.2.2. Influência da Concentração de Extractante na Extracção de Pd(II)

A influência da concentração do extractante na eficiência global da extracção de Pd(II) foi investigada. Os ensaios realizados envolveram a extracção de soluções aquosas modelo de 50 mg/L Pd(II) (em 1, 3 e 5M HCl), com fases orgânicas de concentração variada, em tolueno. No caso da **DMDCHTDPA**, as molaridades estudadas variaram entre 0,005M e 0,025M; para o **DS**, apenas foram estudadas duas molaridades, de 0,05M e 0,1M. Todos os ensaios ocorreram sob agitação magnética (700-800 rpm), durante 15 min, à temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) e com razão de fases unitária ( $A/O=1$ ). Novamente, as fases aquosas antes e após extracção foram analisadas por EAA, sendo a [Pd(II)], nas respectivas fases orgânicas, determinada por balanço de massas. O esquema de ES utilizado foi idêntico ao descrito na Figura 3.3, considerando as particularidades do estudo.

### 3.2.3. Adição de Modificadores ao *Di-Sulfide*

Atendendo aos maus resultados de extracção de Pd(II) obtidos para o **DS** em tolueno, decidiram realizar-se ensaios de extracção com diferentes diluentes. Assim, soluções orgânicas de 0,05M **Di-Sulfide**, preparadas em misturas de tolueno/decanol (98%, fornecido por Sigma Aldrich), tolueno/tributil fosfato (TBP) (99%, fornecido por Merck) e tolueno/1,2-DCE, de composição variada, foram usadas na extracção de soluções aquosas modelo de Pd(II) 50 mg/L, com duas [HCl] distintas (1M e 3M). As condições adoptadas foram idênticas às usadas no estudo da influência da [extractante] (700-800 rpm,  $A/O=1$ ,  $T_{amb}$ , 15 min). A avaliação da extensão de extracção de Pd(II) foi meramente qualitativa, pois o objectivo do estudo era determinar as condições para as quais não existe formação de precipitados nas fases aquosas após extracção, pelo que o conteúdo metálico destas não foi analisado.

### 3.2.4. Reutilização da DMDCHTDPA em Ciclos Sucessivos de Extracção-Reextracção de Pd(II)

A capacidade de regeneração da **DMDCHTDPA** foi avaliada. Os ensaios de reutilização compreenderam cinco ciclos sucessivos de extracção/reextracção, nos quais a fase orgânica final (terminada a etapa de reextracção) foi reaproveitada para o ciclo seguinte. O esquema do procedimento usado encontra-se ilustrado na Figura 3.4, sendo as fases aquosas iniciais - 50 mg/L Pd(II) em 1M/5M HCl – a fase orgânica – 0,01M **DMDCHTDPA**, em tolueno – e a solução de reextracção - 0,1M tiourea em 1M HCl. As condições experimentais dos ensaios de extracção mantiveram-se iguais à do estudo anterior (700-800 rpm,  $A/O=1$ ,  $T_{amb}$ , 15 min), exceptuando o volume de fases usado, que foi reajustado dadas as expectáveis perdas de volume de solução entre etapas. O tempo de contacto para a reextracção foi de 30 min. As fases aquosas obtidas, terminado cada ciclo de extracção/reextracção, foram analisadas por EAA e a [Pd(II)] das respectivas fases orgânicas foi determinada por balanço de massas.

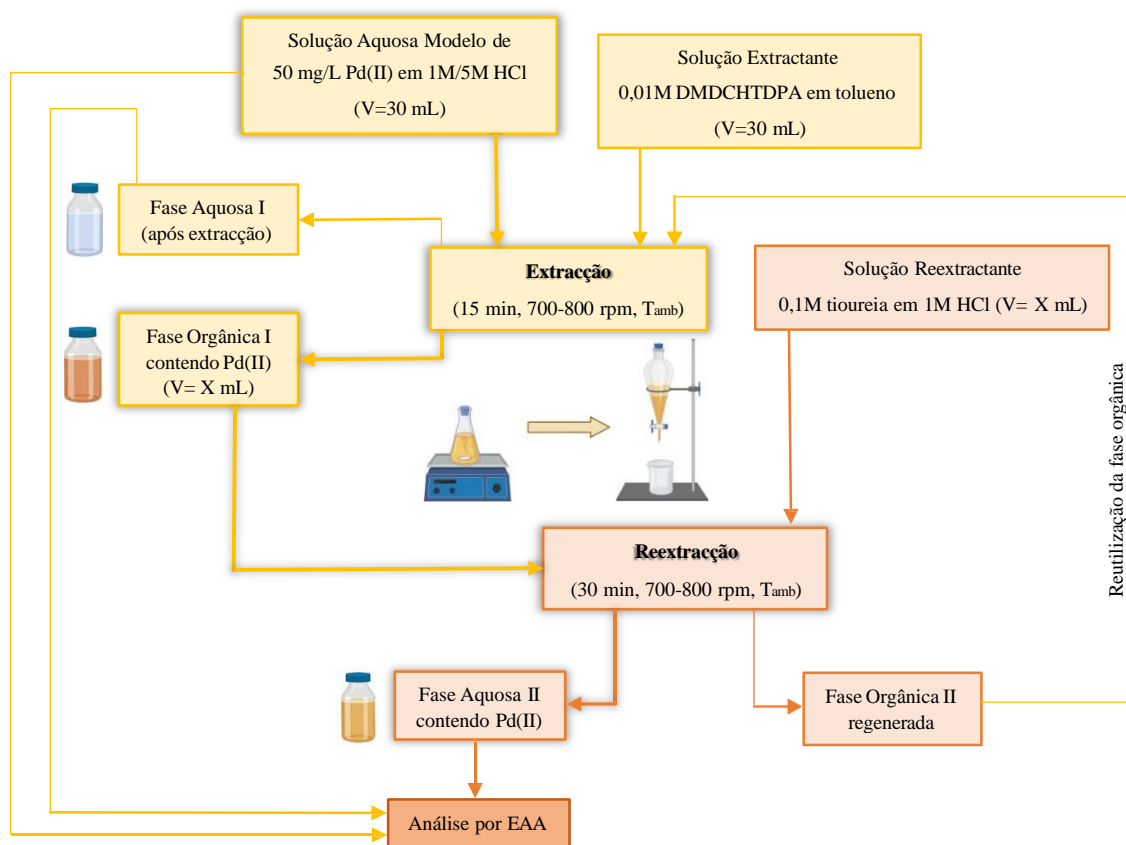


Figura 3.4 - Esquema do ciclo de extração-reextração adoptado nos ensaios de regeneração do solvente, contendo DMDCHTDPA, para a recuperação de Pd(II). A sombreado está o percurso teórico de Pd(II) entre fases.

### 3.2.5. Isotérmicas de Equilíbrio de Extração de Pd(II) pela DMDCHTDPA

A capacidade de carregamento da **DMDCHTDPA** em Pd(II) foi avaliada através da construção de isotérmicas de equilíbrio de extração, para as quais uma mesma fase orgânica inicial (0,01M **DMDCHTDPA**, em tolueno) foi usada em sucessivos contactos com fases aquosas “frescas” de 150 mg/L Pd(II) em 1M/5M HCl. A [Pd(II)] da solução modelo inicial foi triplicada de modo a atingir o limite de saturação da solução extractante num número aceitável de carregamentos.

Ao todo, realizaram-se quatro extrações sucessivas com soluções aquosas de 150 mg/L Pd(II) em 1M HCl e seis com soluções aquosas de 150 mg/L Pd(II) em 5M HCl. Atingida a capacidade máxima de carregamento, as fases orgânicas saturadas em Pd(II) foram reextraídas com soluções ácidas de 0,1M tiourea em 1M HCl. As condições experimentais nas duas etapas foram idênticas às adoptadas no estudo anterior de regeneração de extractante (700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>, 15 min). Novamente, considerando as perdas de volume expectáveis entre carregamentos, aumentou-se o volume das fases iniciais, em relação aos 15 mL padrão. A [Pd(II)] em todas as fases aquosas foi determinada por EAA.

### 3.2.6. Estequiometria DMDCHTDPA: Pd(II)

A estequiometria do complexo DMDCHTDPA: Pd(II), isto é, a proporção estequiométrica do número de MEs por ião Pd(II), na fase orgânica após extração, foi averiguada. Os ensaios de extração envolveram o contacto de fases aquosas de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl, com cinco fases orgânicas de [DMDCHTDPA] variada. As soluções de extractante foram preparadas para terem uma molaridade

1 ( $4,7 \times 10^{-4} \text{M}$ ), 2 ( $9,4 \times 10^{-4} \text{M}$ ), 4 ( $1,88 \times 10^{-3} \text{M}$ ), 6 ( $2,82 \times 10^{-3} \text{M}$ ) e 8 ( $3,76 \times 10^{-3} \text{M}$ ) vezes superior à [Pd(II)] da fase aquosa inicial modelo ( $4,7 \times 10^{-4} \text{M}$ ). As condições experimentais mantiveram-se (700-800 rpm, A/O=1,  $T_{\text{amb}}$ , 15 min) e as [Pd(II)] em todas as fases aquosas, antes e após extracção, foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido (ICP-AES) (Horiba Jobin-Yvon, Ultima).

### 3.2.7. Reacções de Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA

Como complemento ao estudo da estequiometria do complexo DMDCHTDPA:Pd(II), a reacção de extracção, responsável pela transferência de Pd(II) entre fases, foi investigada pelo estudo de dois novos parâmetros: a influência da  $[\text{H}^+]$  (acidez) e da concentração de iões cloreto  $[\text{Cl}^-]$ , na fase aquosa inicial. Em ambos os estudos, realizou-se apenas a etapa de extracção. As condições experimentais foram idênticas nos dois estudos (700-800 rpm, A/O=1,  $T_{\text{amb}}$ , 15 min) e as fases aquosas após extracção produzidas foram analisadas por ICP-AES.

#### 3.2.7.1. Efeito da concentração de ácido na fase aquosa

A influência da acidez da fase aquosa, na extracção de Pd(II) pela **DMDCHTDPA**, foi averiguada através da realização de seis ensaios, nos quais soluções aquosas com 50 mg/L Pd(II), de  $[\text{H}^+]$  distintas (0,206M-5M), foram primeiramente contactadas com soluções 0,01M **DMDCHTDPA**. Atendendo aos resultados obtidos, replicou-se a série de ensaios com uma fase orgânica menos concentrada em extractante - 0,002M **DMDCHTDPA** em tolueno. A  $[\text{Cl}^-]$  manteve-se constante (5M) por adição de quantidades adequadas de cloreto de sódio (NaCl) (98%, fornecido por Fluka) às soluções padrão (MRCs) de Pd(II), preparadas em HCl.

#### 3.2.7.2. Efeito da concentração em iões cloreto na fase aquosa

Seguindo o mesmo raciocínio, o efeito da  $[\text{Cl}^-]$  da fase aquosa, na extracção de Pd(II) pela **DMDCHTDPA**, foi investigada pela realização de cinco ensaios, nos quais soluções aquosas de 50 mg/L Pd(II), com diferentes  $[\text{Cl}^-]$  (1M-5M), foram contactadas com 0,01M **DMDCHTDPA**, e 0,002M **DMDCHTDPA**, em tolueno, mantendo-se a  $[\text{H}^+]$  constante em 1M. Mais uma vez, a  $[\text{Cl}^-]$  foi incrementada pela adição de quantidades apropriadas de NaCl às soluções padrão de Pd(II) em HCl.

### 3.2.8. Selectividade da DMDCHTDPA na Extracção de Pd(II)

Uma vez definidas as condições experimentais que, usando-se soluções monometálicas modelo, produziram uma extracção de Pd(II) mais eficiente, testou-se a selectividade da **DMDCHTDPA**. O estudo envolveu a realização de ensaios de extracção/reextracção, por contacto de soluções 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno, com cinco soluções aquosas modelo em 1M e 5M HCl, de complexidade metálica variada, cuja composição se encontra descrita em baixo:

Composição metálica	Solução <u>binária</u> de $[\text{Pd(II)}]=[\text{Pt(IV)}]=50 \text{ mg/L}$ ;
	Solução <u>ternária</u> de $[\text{Pd(II)}]=[\text{Pt(IV)}]=[\text{Rh(III)}]=50 \text{ mg/L}$ ;
	Solução <u>ternária</u> de $[\text{Pd(II)}]=[\text{Pt(IV)}]=50 \text{ mg/L}$ e $[\text{Al(III)}]=1 \text{ g/L}$ ;
	Solução <u>quaternária</u> de $[\text{Pd(II)}]=[\text{Pt(IV)}]=50 \text{ mg/L}$ e $[\text{Fe(III)}]=[\text{Zn(II)}]=100 \text{ mg/L}$ ;
	Solução <u>complexa</u> de $[\text{Pd(II)}]=[\text{Pt(IV)}]=[\text{Rh(III)}]=50 \text{ mg/L}$ , $[\text{Fe(III)}]=[\text{Zn(II)}]=100 \text{ mg/L}$ e $[\text{Al(III)}]=[\text{Ce(III)}]=1 \text{ g/L}$ .

As fases aquosas cloretadas acídicas foram preparadas com recurso a MRCs de Pd(II) (solução padrão de Pd(II) 1000 µg/mL em 10-20% HCl, fornecido por Chem-Lab), Pt(IV) (solução padrão de Pt(IV) 1000 µg/mL em 10-20% HCl, fornecido por Chem-Lab) e Rh(III) (solução padrão de Rh(III) 999 µg/mL em 5% (w/w) HCl, fornecido por Fluka), e a reagentes de Fe(III) (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 97%, fornecido por Panreac), Zn(II) (ZnCl<sub>2</sub>, 98%, fornecido por Merck), Al(III) (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99%, fornecido por Sigma Aldrich) e Ce(III) (CeCl<sub>3</sub>, 98%, fornecido por Alfa Chemistry).

Terminada a extracção (700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>, 15 min), as fases orgânicas, em teoria carregadas com Pd(II), foram duplamente pré-lavadas com água destilada (15 min), e reextraídas com uma solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min). As concentrações das espécies metálicas nas fases aquosas, iniciais e obtidas ao longo das diversas etapas do processo, determinaram-se por ICP-AES.

### 3.3. Extracção por Solventes - Soluções Reais

Na parte final desta dissertação, o esquema de ES desenvolvido para a extracção de Pd(II) foi testado com soluções reais. As soluções lixiviantes aquosas usadas para este efeito, denominadas de H98 e L10, foram reaproveitadas de estudos anteriores desenvolvidos por este grupo de investigação. A informação sobre a sua origem segue em baixo:

- **H98** – lixívia de conversor catalítico automóvel de três vias (TWC) (**Honda Civic 1998**), com 20 anos de uso (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022);
- **L10** – lixívia de catalisador gasto de Pd(II), proveniente da indústria petroquímica (Ortet & Paiva, 2015).

O trabalho de preparação prévio de trituração, moagem e caracterização de tamanho de partícula, necessário para transformar os catalisadores originais em pós finos capazes de serem manuseados em laboratório, foi realizado no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), onde também foi realizada a lixiviação que permitiu a solubilização dos PGMs em solução aquosa. Os licores resultantes exibem composições distintas, que são consequência da sua origem e aplicações diferentes. Os valores apresentados na Tabela 3.1 referem-se aos conteúdos metálicos originais, determinados à data do seu uso nos artigos mencionados (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022) e (Ortet & Paiva, 2015), e que diferem dos valores reportados neste trabalho. Como a real composição das lixívias, detalhadas na Tabela 3.2, só foi conhecida após análise, isto é, após o término de todos os ensaios, a concentração das soluções orgânicas e complexantes empregues nos estudos não foram as mais adequadas.

Tabela 3.1 – Composição metálica das soluções lixiviantes reais de catalisador petroquímico (L10) e automóvel (H98).

Amostra	[HCl] (M)	Composição da lixívia (mg/L)							
		Pt	Pd	Rh	Al	Ce	Zn	Fe	Cr
L10	2	-	56,1	-	10200	-	-	-	1,2
H98	6	220,1	801,3	34,6	2538,2	3754,2	397,5	107,8	-

Tabela 3.2 - Composição metálica real das soluções lixiviantes de catalisador petroquímico (L10) e automóvel (H98).

Amostra	[HCl] (M)	Composição da lixívia (mg/L)							
		Pt	Pd	Rh	Al	Ce	Zn	Fe	Cr
L10	2	-	94,4	-	5562	-	-	-	0,56
H98	6	371,0	1160,1	51,6	4320,9	5942,2	677,2	196,6	-

A escolha do tipo de ensaios a realizar foi limitada pela escassez de volume das amostras reais disponíveis. Para testar a reprodutibilidade dos esquemas de ES desenvolvidos anteriormente para soluções modelo, foi replicado o estudo de reutilização do extractante **DMDCHTDPA** com a lixívia L10. Adicionalmente, efectuou-se um ciclo de extracção/reextracção simples, empregando a lixívia H98 como fase aquosa. As soluções aquosas iniciais e as obtidas ao longo das etapas dos ciclos de extracção/reextracção foram analisadas por ICP-AES, e a concentração metálica das respectivas fases orgânicas foi determinada por balanço de massas.

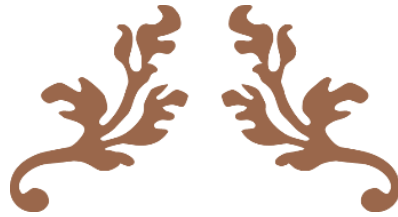
### 3.3.1. Ciclos de Extracção/Reextracção (L10)

O esquema de ES desenvolvido para a avaliação da capacidade de regeneração da solução extractante **DMDCHTDPA** para a recuperação de Pd(II) da solução real L10 foi em tudo semelhante ao aplicado para o estudo anterior, realizado com soluções modelo (Figura 3.4). Realizaram-se cinco ciclos sucessivos de extracção/reextracção (700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ), nos quais os licores de lixiviação aquosos iniciais (L10 em 2M HCl) foram extraídos com solução orgânica de 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno que, após reextracção, foi reutilizada para o ciclo seguinte. A etapa de reextracção envolveu um primeiro contacto da fase orgânica carregada com solução reextractante de 0,1M tioureia em 1M HCl (30 min), em teoria selectiva para o Pd(II); de seguida, efectuaram-se lavagens com solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (30 min) e água destilada (15min), que tiveram como objectivo garantir a regeneração completa da fase orgânica, por remoção de possíveis impurezas co-extraídas, como o Al(III) e a tioureia.

Admitindo que a estequiometria da reacção de complexação entre o EDTA (agente complexante) e o Al(III) é de 1:1, e assumindo que a sua co-extracção para a fase orgânica nunca ultrapassaria os 2 g/L, dissolveu-se um ligeiro excesso de EDTA (>99%, fornecido por Riedel-de-Haën) em solução de NaOH (>97%, fornecido por Sigma-Aldrich), o que produziu uma fase aquosa de reextracção de 0,1M EDTA em 4 g/L NaOH.

### 3.3.2. Ciclo Único de Extracção/Reextracção (H98)

O procedimento adoptado no ensaio único de extracção/reextracção com um licor proveniente da lixiviação de um catalisador automóvel, foi semelhante ao descrito na Figura 3.2, e envolveu o contacto deste (lixívia H98 em 6M HCl) com 0,03M **DMDCHTDPA** em tolueno (700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ). Completados os 15 min de contacto estabelecidos, a fase orgânica carregada foi pré-lavada com água desmineralizada (15 min) para remover impurezas metálicas de Fe(III) e Zn(II), antes de ser reextraída com solução de 0,1M tioureia em 1M HCl (30 min); para finalizar, realizou-se uma lavagem da fase orgânica com 0,1M EDTA em 4 g/L NaOH (30 min).



---

# Resultados e Discussão

---



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Síntese e Caracterização de Extractantes Orgânicos

O início deste capítulo aborda de forma sucinta a síntese e caracterização dos novos compostos extractantes **DMDCHTDPA** e *Di-Sulfide*. Em seguida, serão primeiro discutidos os resultados obtidos nos estudos de optimização dos esquemas de ES em condições modelo, e numa fase final serão discutidos os resultados obtidos em condições reais.

#### 4.1.1. DMDCHTDPA

A **DMDCHTDPA** é uma diamida, pertencente à classe das tiodiglicolamidas, cujo processo de síntese está bem documentado na literatura, inclusive por este grupo de investigação. O esquema geral de síntese ilustrado na Figura 3.1 (secção 3.1) teve como base o seguido para o composto DMDCHTDGA (Ortet & Paiva, 2015), de estrutura similar, e difere apenas no ácido carboxílico de partida usado, pelo que não se considerou necessária uma caracterização estrutural exaustiva das duas amostras de DMDCHTDPA sintetizadas.

A análise dos espectros FTIR das duas amostras (Figuras 7.1 e 7.2 – Anexo I) indica a presença da banda  $1408\text{ cm}^{-1}$  que é uma elongação C-N característica de amidas terciárias. Não existe absorção na zona responsável pelas elongações N-H ( $3300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), confirmando a ausência de amidas primárias/secundárias. No mais, a banda única em  $1637\text{ cm}^{-1}$  é característica de elongações C=O em amidas terciárias. As bandas em  $2929\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às elongações e vibrações angulares do C-H alifático, respectivamente. Não se identificaram bandas referentes à elongação C-S na região de  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (Rao, Venkataraghavan, & Kasturi, 1964), pelo que é impossível, só com base nos resultados de FTIR, afirmar se os compostos foram sintetizados com sucesso. Os ensaios de espectrofotometria de UV-Vis (Figura 7.4 – Anexo I) revelaram que a amostra de **DMDCHTDPA 2** tem um pico máximo de absorção a  $\lambda=240\text{ nm}$ .

A espectroscopia de RMN de protão ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ) elucidou melhor sobre a estrutura química dos componentes das amostras (Figuras 7.6-7.11 – Anexo I). Por análise dos sinais de  $^1\text{H}$  do espectro RMN da molécula, foi possível identificar os protões dos grupos metileno ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ;  $\delta=2,81\text{ ppm}$ ) e ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ;  $\delta=2,60\text{ ppm}$ ), cuja diferença no desvio químico ( $\delta$ ) foi atribuída à desblindagem provocada pela proximidade ao átomo de S. Identificaram-se também os protões dos grupos metilo ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ;  $\delta=2,79\text{ ppm}$ ) e os dos anéis de ciclohexilo ( $\delta=1,02$  a  $1,82\text{ ppm}$ ). Os protões CH dos anéis de ciclohexilo também podem ser observados ( $\delta=3,50$  e  $\delta=4,39\text{ ppm}$ ). O pico enorme que nos espectros aparece a  $\delta\approx 3,70\text{ ppm}$  corresponde aos protões do 1,2-DCE.

Os ensaios cromatográficos de HPLC-DAD-MS e HPLC-HRMS/MS indicam que o processo de síntese da **DMDCHTDPA** produziu três estruturas isoméricas de fórmula molecular  $[\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$  e massa monoisotópica  $M=368,2496\text{ g mol}^{-1}$  (Figuras 7.16-7.20 – Anexo I). A determinação da área dos picos nos cromatogramas obtidos por HPLC-DAD-MS permitiu estimar a pureza das duas amostras (DMDCHTDPA 1, 72,29%) e (DMDCHTDPA 2, 76,20%) (Figuras 7.22 e 7.23 – Anexo I).

#### 4.1.2. *Di-Sulfide*

O esquema da síntese de *Di-Sulfide* foi igual ao da **DMDCHTDPA**, e diferiu apenas no ácido carboxílico de partida empregue. O espectro FTIR apresenta um perfil de absorção similar aos obtidos para as amostras de **DMDCHTDPA**, existindo bandas a  $1408\text{ cm}^{-1}$  (elongação C-N),  $1635\text{ cm}^{-1}$

(elongações C=O), 2929  $\text{cm}^{-1}$  e 1448  $\text{cm}^{-1}$  (elongações e vibrações angulares C-H). Não se identificaram bandas referentes à elongação S-S na região 500-400  $\text{cm}^{-1}$  (Rao, Venkataraghavan, & Kasturi, 1964) (Figura 7.3 – Anexo I). Os ensaios de espectrofotometria de UV-Vis (Figura 7.5 – Anexo I) revelaram que a amostra de *Di-Sulfide* tem um pico máximo de absorção a  $\lambda=246$  nm.

A espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 7.12 – Anexo I) permitiu a identificação dos prótons dos grupos metileno ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ;  $\delta=2,84$  ppm) e ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ;  $\delta=2,70$  ppm) e dos grupos metilo ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ;  $\delta=2,72$  ppm). Novamente, a diferença nos valores de  $\delta$  foi atribuída ao efeito de desblindagem provocado pelo(s) átomo(s) de S (maior proximidade  $\Rightarrow$  maior desblindagem  $\Rightarrow$  maior desvio). Os desvios químicos dos prótons dos anéis de ciclohexilo variam entre ( $\delta=1,03$  a  $\delta=1,84$  ppm). Os prótons CH dos anéis de ciclohexilo também podem ser observados ( $\delta=3,53$  e 4,39 ppm). O pico enorme que nos espectros aparece a  $\delta\approx 3,70$  ppm corresponde aos prótons do 1,2-DCE. Relativamente aos espectros de carbono, os resultados obtidos podem ser observados na (Figura 7.13 e 7.14 – Anexo I). Os ensaios cromatográficos de HPLC-DAD-MS e HPLC-HRMS/MS evidenciaram a formação de apenas um composto [ $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ] com  $M=400,2218$   $\text{g mol}^{-1}$  (Figura 7.21 – Anexo I) e pureza 64,35% (Figuras 7.22 e 7.23 – Anexo I).

### 4.2. Extracção/Reextracção de Pd(II)

A afinidade dos dois novos compostos – **DMDCHTDPA** e *Di-Sulfide* - sintetizados para a extracção de Pd(II) de soluções cloretadas foi investigada através do desenvolvimento de esquemas de ES, em condições modelo, nos quais alguns dos parâmetros experimentais influenciadores da eficiência do processo foram sendo sucessivamente otimizados. Ainda numa fase inicial do estudo, o *Di-Sulfide* demonstrou baixa capacidade extractiva para o Pd(II), razão pela qual grande parte dos estudos de optimização foram realizados com recurso apenas ao composto extractante **DMDCHTDPA**. Todos os ensaios tiveram como técnica base a LLE, abordada com maior detalhe em anexo (Anexo II).

A avaliação da eficiência dos processos de extracção, reextracção e lavagem foi realizada através dos parâmetros: coeficiente de distribuição ( $D$ ), percentagem de extracção (%E) e percentagem de reextracção e/ou lavagem (%RE ou %L), cujas equações estão descritas em anexo (Anexo III). As concentrações metálicas nas fases orgânicas, após cada etapa, foram calculadas por balanço de massas entre as concentrações das fases aquosas iniciais e as respectivas concentrações finais, e determinaram-se por análise de EAA (soluções modelo monometálicas) e ICP-AES (soluções modelo complexas e soluções lixiviantes reais).

#### 4.2.1. Influência da Molaridade de HCl na Fase Aquosa

A avaliação da afinidade dos extractantes **DMDCHTDPA** e *Di-Sulfide* para o Pd(II) iniciou-se através do estudo do seu comportamento quando em contacto com soluções aquosas de diferentes [HCl]. A metodologia empregue envolveu a extracção de 50 mg/L de Pd(II) de soluções aquosas modelo (1, 3, 5, 6 e 8M HCl) com as soluções orgânicas 0,02M **DMDCHTDPA** e 0,02M *DS* em tolueno, seguida de uma reextracção das fases orgânicas carregadas com solução ácida de 0,1M tiourea em 1M HCl. Nas Figuras 4.1 e 4.2 encontram-se os resultados obtidos.

É importante frisar que as soluções modelo de Pd(II), devido à natureza do cloro-complexo maioritário  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , apresentavam uma cor amarelada, distintamente mais clara do que a cor avermelhada de ambas as soluções orgânicas dos compostos extractantes. Quando em contacto, a interface de separação entre fases foi sempre bem visível, ficando a fase orgânica por cima devido à inferior densidade do diluente tolueno escolhido. A cor das fases foi uma ferramenta importante para a interpretação primária

de resultados, ainda antes da análise do seu conteúdo metálico por técnicas mais avançadas, particularmente nos estudos em que foram usadas soluções aquosas monometálicas de Pd(II), uma vez que é possível atribuir a presença de Pd(II) em fase à cor amarelada.

Relativamente aos ensaios com a **DMDCHTDPA**, terminado o tempo de contacto estabelecido, a separação de fases foi imediata, ainda no *erlenmeyer*. A fase aquosa, inicialmente amarelada, ficou incolor e a fase orgânica apresentou-se límpida e com uma cor amarelada. Não se registou a formação de uma terceira fase, nem de qualquer tipo de precipitado, pelo que a filtração da fase aquosa ocorreu sem dificuldades (Figura 7.25 - Anexo IV). Após reextracção, a fase orgânica, em teoria carregada, ficou incolor e a fase aquosa, inicialmente incolor, adoptou uma cor amarelada, similar à da solução aquosa inicial (Figura 7.26 - Anexo IV). A ausência de cor na fase aquosa após extracção e na fase orgânica após reextracção sugeriram que a transferência de Pd(II) para a fase orgânica e de seguida para a nova fase aquosa, foi completa, como pretendido. Estas observações mantiveram-se para os restantes ensaios, com excepção do ensaio com 8M HCl, no qual a fase aquosa após extracção não ficou totalmente incolor.

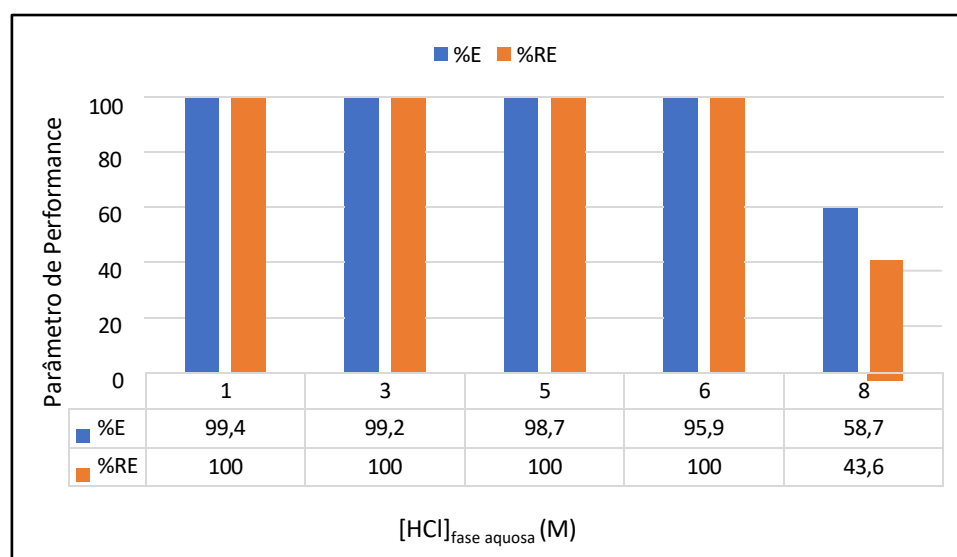


Figura 4.1 – Representação gráfica das %E e %RE de Pd(II), na extracção de 50 mg/L Pd(II) em diferentes [HCl] com a solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ), e reextracção com 0,1M tioureia em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Os valores ilustrados na Figura 4.1 corroboram as observações realizadas ao longo da actividade experimental. A **DMDCHTDPA** em tolueno demonstra uma capacidade extractiva muito elevada para o Pd(II), que é tanto maior quanto menor a [HCl] da solução aquosa inicial. É importante realçar que a diferença entre as %E obtidas nos quatro primeiros ensaios está dentro do erro experimental associado ao método de análise, pelo que se considerou que a extracção de Pd(II) foi praticamente total até 6M HCl. A quebra na *performance* para a solução mais concentrada (8M HCl), está de acordo com o comportamento reportado para compostos orgânicos de estrutura similar quando diluídos em tolueno, nomeadamente a **DMDCHTDGA** (Ortet & Paiva, 2015), que registou um decréscimo na sua capacidade extractiva após contacto com soluções aquosas com concentração superior a 5,5M HCl. Os autores do artigo atribuíram esta quebra ao diluente usado (tolueno), uma vez que já tinham demonstrado que, quando diluído em solventes clorados (1,2-DCE), a **DMDCHTDGA** é eficiente na recuperação de Pd(II) em toda a gama de [HCl] estudada (1-8M) (Paiva, Carvalho, Costa, da Costa, & Nogueira, 2014). Quanto à reextracção de Pd(II) pela solução de tioureia, esta foi total para as fases orgânicas carregadas após contacto com as soluções aquosas até 6M HCl, verificando-se um decréscimo para a obtida após contacto com a solução aquosa 8M HCl.

As observações realizadas ao longo da 1ª série de ensaios com o *Di-Sulfide* em tolueno sugeriram que a recuperação do Pd(II) não tinha sido completa, o que se veio a confirmar. Adicionalmente, detectou-se a formação de um precipitado alaranjado em todos os ensaios que, na eventualidade de conter Pd na sua composição, poderá ajudar a explicar os fracos resultados (Figura 7.27 - Anexo IV).

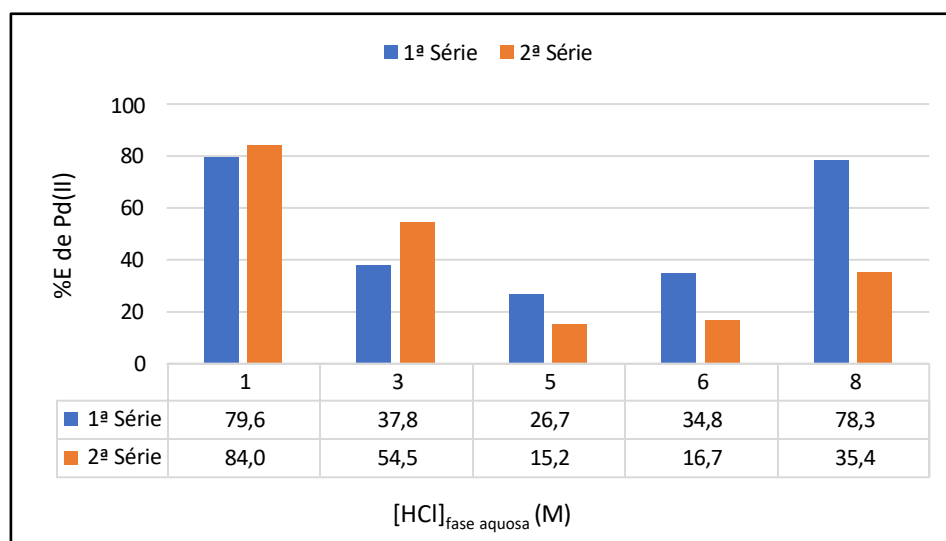


Figura 4.2 - Representação gráfica das %E de Pd(II), na extracção de 50 mg/L Pd(II) em diferentes [HCl] com a solução orgânica 0,02M *Di-Sulfide* em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Os resultados expressos na Figura 4.2 (1ª série) foram inconclusivos e não permitiram relacionar a capacidade extractiva do composto com a [HCl] da solução aquosa. A 2ª série de resultados confirmou que a afinidade do *Di-Sulfide* é máxima para 1M HCl. Contudo, as restantes %E foram insatisfatórias, pelo que se decidiu que as fases orgânicas provenientes da extracção com este composto não seriam merecedoras de uma etapa de reextracção, dando-se por terminado o estudo. No futuro, seria recomendável analisar a composição destes precipitados, para uma melhor interpretação dos resultados obtidos.

Apesar da capacidade extractiva da **DMDCHTDPA** em tolueno não ser constante em toda a gama de [HCl] estudada, os resultados preliminares são promissores, principalmente no que diz respeito ao uso de diluentes menos tóxicos, como o tolueno. Considerando a baixa afinidade demonstrada pelo *Di-Sulfide* em tolueno, optou-se por excluir este composto em grande parte dos estudos de optimização subsequentes, que foram replicados para duas [HCl] distintas na fase aquosa (1M e 5M).

### 4.2.2. Cinética da Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA

O tempo reaccional é considerado um dos factores mais importantes em qualquer processo, sobretudo quando se pretende a sua implementação à escala industrial. Na secção anterior, os resultados preliminares referentes à extracção de Pd(II) pela **DMDCHTDPA**, em diferentes [HCl], foram alcançados adoptando um tempo de contacto fixo entre fases, de 30 min. Neste estudo, a metodologia desenvolvida visou determinar o tempo de contacto mínimo, necessário para que o equilíbrio termodinâmico fosse estabelecido. Desta forma, não só o consumo de energia (agitação) e equipamento é optimizado/reduzido, contribuindo para a viabilidade económica do processo global, como é possível a realização de um maior número de ensaios num curto espaço de tempo. Os resultados obtidos, representados na Figura 4.3, referem-se à extracção de 50 mg/L Pd(II) de soluções aquosas modelo (1M e 5M HCl) com 0,02M **DMDCHTDPA** em tolueno, durante seis diferentes tempos de contacto (1, 5, 10, 15, 30 e 60 min).

Terminado o tempo de contacto estabelecido, a separação de fases na ampola de decantação foi célere, de forma a assegurar que a transferência de Pd(II) para a fase orgânica decorreu apenas do seu contacto com a fase aquosa, durante o tempo de contacto estipulado, no *erlenmeyer*. Por vezes, aquando da separação de fases após extracção, é possível verificar-se a transferência de espécies metálicas entre fases na ampola, na ausência de agitação magnética. Todas as fases aquosas após extracção, para as duas [HCl] estudadas, apresentaram-se límpidas e incolores, sugerindo que a extracção de Pd(II) foi conseguida com sucesso. As respectivas fases orgânicas adoptaram uma coloração amarelada. Não houve formação de precipitados.

Da análise da Figura 4.3 é perceptível que o tempo de contacto entre fases é um parâmetro que não parece ter influência na capacidade extractiva do composto **DMDCHTDPA**, uma vez que os valores de %E Pd(II) pouco variaram, para ambas as [HCl] estudadas. Para 1M HCl, por exemplo, a variação da %E obtida entre ensaios é inferior a 1,5%, valor que se encontra dentro do erro experimental associado ao método de análise. É importante relembrar que o conteúdo metálico das fases aquosas foi determinado por EAA, pelo que o erro associado ao operador, aquando do registo manual dos valores de absorvância, é um factor a ter em conta. Adicionalmente, não existe linearidade entre o aumento do tempo de contacto e a %E Pd(II) resultante, isto é, a extracção não é tanto mais/menos eficiente quando maior/menor o tempo de contacto estabelecido, reforçando a ideia que estes dois parâmetros são independentes, nas condições experimentais estudadas. Na série de ensaios realizados para 5M HCl, o perfil de extracção foi semelhante (Tabela 7.6 - Anexo IV). Os valores de %E obtidos (97-98%) são ligeiramente inferiores aos registados para 1M HCl (98-99%), e estão em conformidade com os resultados obtidos no estudo preliminar anteriormente realizado, no qual se demonstrou que a eficiência da extracção de Pd(II) decresce quando usadas fases aquosas iniciais com [HCl] mais elevadas (relembrando que, em ambos os casos, se considera que a extracção foi praticamente completa).

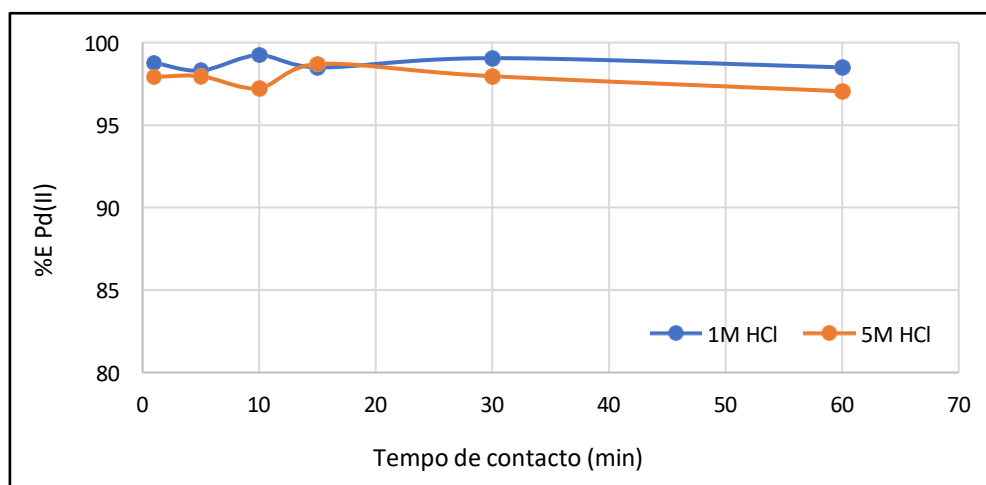


Figura 4.3 – Representação gráfica da relação entre a %E de Pd(II) em função do tempo de contacto, para a extração de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com a solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno (700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Em suma, o tempo de contacto entre fases é um parâmetro que, nas condições modelo testadas, não tem influência na eficiência da extração de Pd(II) pela **DMDCHTDPA**, uma vez que a %E se mantém constante ao longo do intervalo de tempo estudado. É sabido que o comportamento nestas condições, em que a solução aquosa é constituída apenas pelo ião metálico alvo, neste caso o Pd(II), dificilmente é replicável em soluções cloretadas de composição mais complexa. Assim, e de forma a assegurar que o equilíbrio termodinâmico é alcançado sempre, adoptou-se um tempo de contacto padrão de 15 min para os ensaios de extração, em todos os estudos subsequentes.

### 4.2.3. Influência da Concentração de Extractante na Extracção de Pd(II)

A concentração do composto orgânico extractante num processo de extracção fornece informação útil relativamente à razão estequiométrica entre o número de MEs por ião metálico, que se estabelece aquando da formação da respectiva espécie organometálica. Os ensaios realizados neste sentido envolveram a extracção de 50 mg/L Pd(II) de soluções aquosas modelo (1, 3 e 5M HCl) com fases orgânicas de **DMDCHTDPA** (0,005M-0,025M) e **DS** (0,05M e 0,1M) em tolueno, cujos resultados estão ilustrados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

Com base no comportamento até então observado, decidiu-se que a **DMDCHTDPA** merecia um estudo mais detalhado, por comparação com o *Di-Sulfide*, que demonstrou ser menos eficiente para a extracção de Pd(II), principalmente para soluções aquosas de [HCl] superior a 3M HCl.

As cinco diferentes soluções de **DMDCHTDPA** em tolueno foram preparadas para apresentarem uma concentração aproximadamente 10 (0,005M), 20 (0,01M), 30 (0,015M), 40 (0,02M) e 50 (0,025M) vezes superior à [Pd(II)] expectável na fase aquosa inicial (50 mg/L~0,0005M). Considerando os bons resultados alcançados com 0,02M **DMDCHTDPA** (subsecção 4.2.1), em que se obtiveram %E Pd(II) superiores a 98%, decidiu-se que no intervalo de concentrações estudadas seriam incluídos valores de [extractante] mais baixos, de forma a testar se a capacidade extractiva para o Pd(II) se manteria. Na tentativa de explorar o porquê da fraca eficiência do **DS**, foram usadas fases orgânicas bem mais concentradas, com um excesso de extractante de 100 (0,05M) e 210 (0,1M) vezes em relação à concentração do ião metálico.

É de notar que todas as soluções orgânicas foram preparadas assumindo que ambos os compostos extractantes apresentariam um teor de 95% nas amostras produzidas por síntese. Os estudos cromatográficos realizados numa fase posterior da dissertação revelaram que os respectivos teores eram de 75% (**DMDCHTDPA 2**) e 64% (*Di-Sulfide*). Não obstante, apesar da [extractante] nas fases orgânicas ser menor do que o previsto, a razão entre a sua concentração e a [Pd(II)] nas soluções aquosas não diferiu muito do estipulado (Tabela 7.7 – Anexo IV). Este aspecto é positivo, uma vez que a alta capacidade extractiva da **DMDCHTDPA** para o Pd(II) foi alcançada com uma [extractante] na fase orgânica mais baixa do que a teorizada, inferindo-se que a quantidade de composto necessário para que a extracção seja completa é menor do que o observado.

Para a **DMDCHTDPA** em tolueno, as observações retiradas ao longo da actividade experimental sugeriram que a extracção de Pd(II) ocorreu com sucesso, em todos os cinco ensaios e nas duas [HCl] estudadas. A separação de fases após extracção foi imediata e produziu duas fases límpidas. A fase orgânica ficou amarelada e a fase aquosa, incolor, sugerindo que todo o Pd(II) teria sido captado pela fase orgânica. A cor das duas fases não registou grandes diferenças entre ensaios, pelo que se pensou que a eficiência da extracção pouco foi influenciada pela variação da [**DMDCHTDPA**]. Não houve formação de precipitados.

Os resultados ilustrados na Figura 4.4 corroboram as observações acima descritas: em 1M HCl, a %E Pd(II) para as cinco [**DMDCHTDPA**] testadas foi superior a 99%, e em 5M HCl, rondou os 98% (excepto para a fase orgânica menos concentrada (0,005M ⇒ %E=96,4%)). Novamente, em linha com o reportado nos estudos prévios, as %E obtidas por contacto com fases aquosas mais concentradas em HCl (5M) são ligeiramente inferiores, embora se considere que a extracção de Pd(II) foi completa nas duas situações. As pequenas oscilações dos valores de %E obtidos entre as séries de ensaios estão dentro do desvio padrão associado ao método de análise (EAA) (5%), pelo que se concluiu que, para o intervalo

de [DMDCHTDPA] estudado, a extracção de 50 mg/L Pd(II) é praticamente completa, nas duas [HCl] da fase aquosa.

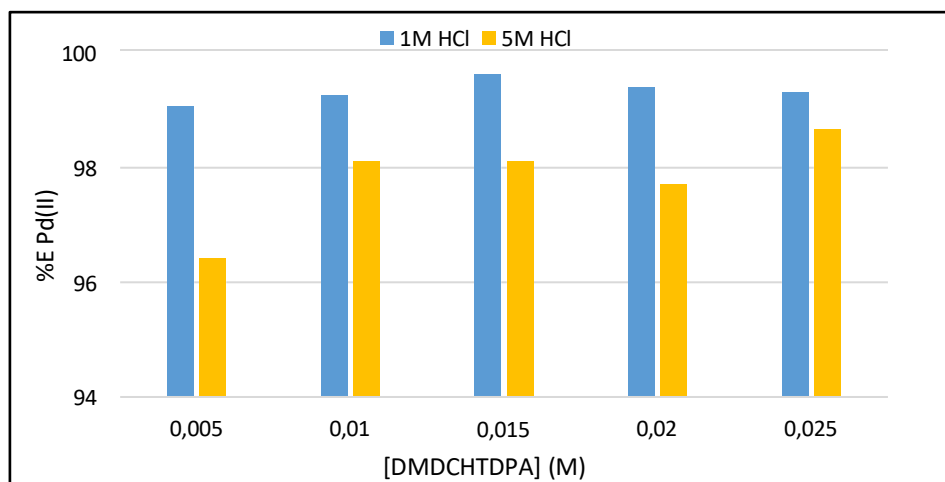


Figura 4.4 - Representação gráfica da %E de Pd(II) em função da [DMDCHTDPA] em tolueno, para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Em relação ao *Di-Sulfide*, apesar de todas as fases aquosas após extracção se terem apresentado incolores, voltou a verificar-se a formação de um precipitado alaranjado, semelhante ao reportado na secção 4.2.1. A interpretação dos resultados expressos na Figura 4.5 deve, portanto, ser realizada com alguma cautela, uma vez que a constituição destes precipitados é desconhecida. Na eventualidade destes conterem Pd na sua composição, os valores de %E Pd(II) reportados não são fidedignos, pois parte do Pd(II) removido da fase aquosa inicial não foi transferido para a fase orgânica, encontrando-se nos precipitados acima mencionados.

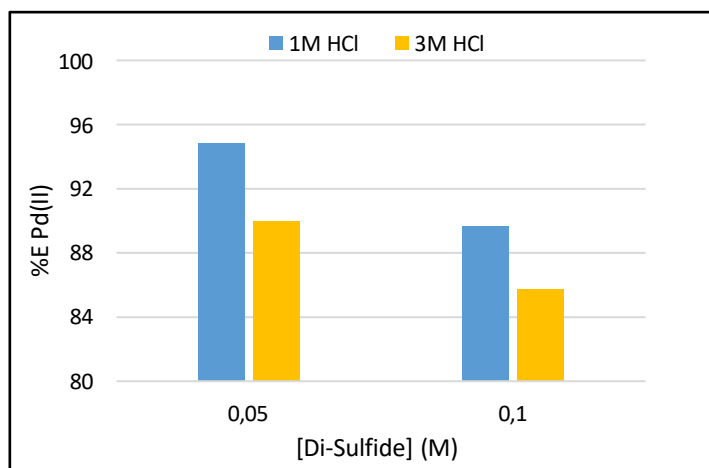


Figura 4.5 - Representação gráfica da %E de Pd(II) em função da [Di-Sulfide] em tolueno, para a extracção de 50 mg/L Pd(II) em 1M e 3M HCl (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

A análise da Figura 4.5 evidencia que a capacidade extractiva do *Di-Sulfide* é maior quando a sua concentração na fase orgânica é mais baixa, pois as %E Pd(II) obtidas para 0,05M são superiores às verificadas para 0,1M, nas duas [HCl] testadas. Comparativamente aos valores alcançados no estudo preliminar, no qual a [Di-Sulfide] empregue foi mais baixa (0,02M), a extracção de Pd(II) é consideravelmente superior para 3M HCl, pois a %E Pd(II) passou de 37,8%/54,5% (Figura 4.2 – secção 4.2.1) para 90% (0,05M) e 85,7% (0,1M) (Figura 4.5).

Dado que a eficiência da **DMDCHTDPA** para a extracção de Pd(II) foi completa e constante, admitiu-se que o parâmetro da concentração de extractante, para o intervalo de [DMDCHTDPA] estudado

(0,005-0,025M) não influencia a extracção de Pd(II). Consequentemente, nos restantes ensaios onde o parâmetro de estudo não envolveu a manipulação da [extractante], foi estipulada uma molaridade padrão de 0,01M **DMDCHTDPA** para a extracção de 50 mg/L Pd(II). No caso do **DS**, os resultados evidenciam que a sua capacidade extractiva é máxima para 0,05M, e para [HCl] mais baixas (1M), mas a formação de precipitados dificulta a sua interpretação.

### 4.2.4. Adição de Modificadores ao *Di-Sulfide*

Modificadores são substâncias que, quando adicionadas a solventes, visam a melhoria das suas propriedades. Os compostos não clorados inicialmente escolhidos para este efeito – decanol e TBP – tiveram como função facilitar a dissolução do Pd(II) extraído para as fases orgânicas de 0,05M *Di-Sulfide* em tolueno, por forma a evitar a formação de precipitados até então verificada.

As misturas de solventes empregues (tolueno/decanol e tolueno/TBP) revelaram-se infrutíferas para o objectivo proposto, pois o precipitado alaranjado subsiste em formar-se nas proporções de modificador testadas, 5% e 10% (v/v). Dada a natureza qualitativa do estudo, o conteúdo metálico das fases aquosas após extracção não foi analisado, pelo que não foi possível quantificar o impacto da adição destes modificadores na eficiência de extracção de Pd(II). Não obstante os precipitados, todas as fases aquosas ficaram límpidas e incolores, inferindo-se que no mínimo, a transferência de Pd(II) entre fases foi considerável, possivelmente superior à obtida por diluição exclusiva em tolueno. O comportamento foi similar para as duas [HCl] na solução aquosa estudadas (1M e 3M) (Figuras 7.28-7.30 – Anexo IV).

Como último recurso, substituiu-se o tolueno pelo diluente clorado 1,2-DCE, cuja afinidade para derivados de tioglicolamida, discutida na secção 4.2.1, foi confirmada. Nestas condições, não existiu formação de precipitados e a extracção de Pd(II) parece ter sido completa, para as duas [HCl] (Figura 7.31 – Anexo IV). Sendo um dos desafios desta dissertação o desenvolvimento de sistemas de ES com solventes não clorados, realizaram-se ensaios adicionais, nos quais a solução extractante de 0,05M *Di-Sulfide* foi diluída em misturas de tolueno/1-2 DCE, de proporções variadas. A quantidade mínima de 1,2-DCE para a qual não se verificou precipitação foi de 40% (v/v), que embora seja uma melhoria face à sua utilização exclusiva, não é exequível a nível industrial (Figura 7.32 – Anexo IV).

### 4.2.5. Reutilização da **DMDCHTDPA** em ciclos sucessivos de extracção/reextracção de Pd(II)

A capacidade de reutilização de uma solução extractante é um parâmetro importante de se analisar quando se pretende o desenvolvimento de esquemas de ES robustos. A metodologia empregue compreendeu a realização de ciclos sucessivos de extracção/reextracção de Pd(II), nos quais a fase orgânica final de **DMDCHTDPA** em tolueno, terminada a etapa de reextracção, foi reaproveitada para o ciclo seguinte. Em teoria, a reextracção completa de Pd(II) para a nova fase aquosa (solução de tioureia), seria acompanhada da regeneração da solução orgânica ao seu estado inicial, libertando as MEs para uma nova interacção com os iões metálicos alvo. Conservando as suas propriedades extractivas, a reutilização das fases orgânicas é essencial no desenvolvimento de esquemas de ES em grande escala, sobretudo sob os pontos de vista económico e da sustentabilidade, uma vez que é diminuída a frequência com que é necessária a síntese de novos compostos extractantes.

Os resultados expressos na Figura 4.6 referem-se à extracção sucessiva de cinco soluções aquosas modelo de 50 mg/L Pd(II) (1M HCl) e três soluções aquosas modelo de 50 mg/L Pd(II) (5M HCl) com 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno. Completada a extracção, cada fase orgânica carregada foi reextraída com solução 0,1M tioureia em 1M HCl, seguida de uma lavagem com água destilada para remover possíveis vestígios de tioureia presentes na fase orgânica regenerada, concluindo-se um ciclo.

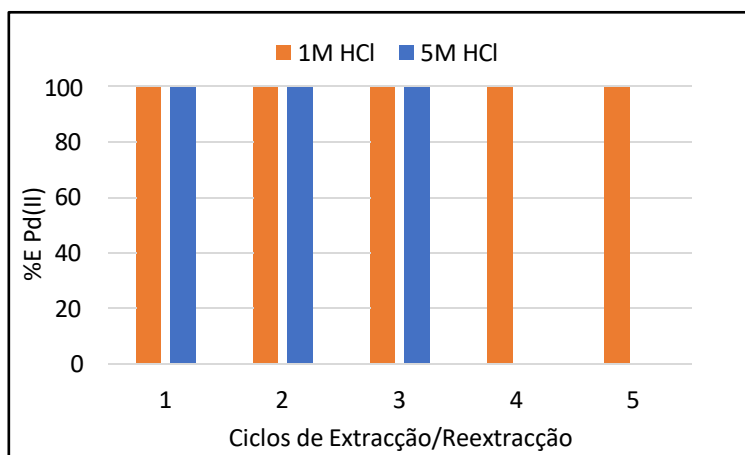


Figura 4.6 - Representação gráfica das %E de Pd(II) por número de ciclos realizados, na extração de 50 mg/L Pd(II), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

No que concerne ao 1º ciclo de extração (1M HCl), após separação imediata na ampola, as duas fases apresentaram-se límpidas, e a fase aquosa ficou incolor, sugerindo que a transferência de Pd(II) entre fases foi total. Da reextração, saiu uma fase aquosa límpida e amarelada, indicando que a tioureia recuperou todo o metal da fase orgânica (que ficou incolor), como pretendido. Os quatro ciclos subsequentes foram em tudo idênticos ao primeiro, quer na etapa de extração, como na posterior reextração, indicando que a eficiência da **DMDCHTDPA** para o Pd(II) não foi comprometida após a sua contínua regeneração (Figuras 7.33-7.36 – Anexo IV).

Os valores indicados na Figura 4.6 confirmam que a extração de Pd(II) em 1M HCl é completa ao longo dos cinco ciclos realizados. Na reextração, apesar do balanço de massas necessário para o cálculo da concentração de íon metálico nas fases aquosas, ter produzido valores de %RE>100% (Tabela 7.10 – Anexo IV), assumiu-se que a reextração de Pd(II) foi total, à semelhança do reportado no estudo preliminar (secção 4.2.1). No último ciclo, observou-se um decréscimo na capacidade reextractiva da tioureia para o Pd(II), que ainda assim foi superior a 93%.

O facto das %E dos ciclos posteriores ao primeiro não ultrapassarem os 100% parece apoiar a ideia de que a regeneração das fases orgânicas, pelo menos em termos da presença de Pd(II), foi integral. Se assim não fosse, a fase orgânica reutilizada para a extração no ciclo seguinte teria, à partida, alguma quantidade de íon metálico na sua composição, pelo que, havendo extração completa, a [Pd(II)] na fase orgânica (após extração) seria superior aos cerca de 50 mg/L de Pd(II) da fase aquosa inicial, o que não se verificou. A eficiência da lavagem com água desmineralizada não tem como ser quantificada, pois tinha como intuito a remoção de possíveis vestígios de tioureia da fase orgânica. No entanto, considerando a uniformidade das %E alcançadas, considerou-se que, a existir, a acumulação de tioureia na fase orgânica não foi suficiente para prejudicar a afinidade entre a **DMDCHTDPA** e o Pd(II).

As observações experimentais para o estudo em 5M HCl foram em tudo idênticas (Figuras 7.37-7.39 – Anexo IV). Os resultados demonstram que a **DMDCHTDPA** mantém a capacidade extractiva durante os três ciclos realizados (%E=99%). A reextração e conseqüente regeneração das fases orgânicas também aparenta ter sido completa (%RE>100%). É de notar que o estudo para esta [HCl] foi mais curto, o que não estava planeado. Os volumes de solução inicial que, para os ensaios anteriores, eram de 15 mL, deveriam ter sido aumentados para contrabalançar as perdas de volume que se verificam entre etapas (cerca de 1 mL). No final do 3º ciclo (5M HCl), o volume de solução orgânica regenerada disponível era de 8 mL, demasiado baixo para dar continuidade ao estudo. Assim, o volume inicial de fases usado no estudo com 1M HCl (realizado por último), foi ajustado para 25 mL, viabilizando a realização dos cinco ciclos planeados.

Em suma, a **DMDCHTDPA** em tolueno é um solvente eficiente e estável na extracção de Pd(II) de soluções aquosas modelo (1M e 5M HCl), ao longo de vários ciclos de reutilização. O ligeiro decréscimo na %RE de Pd(II) pela tioureia no último ciclo (1M HCl) pode ser indicativo de que as capacidades do composto extractante se deterioram após o 5º ciclo de reutilização, pelo que, para uma análise mais compreensiva, é recomendável a realização de ciclos adicionais. A robustez demonstrada pela **DMDCHTDPA** é comparável à obtida pela **DMDCHTDGA** em tolueno (Ortet & Paiva, 2015), para a qual as %E dos cinco ciclos variaram entre 93-96% (4,5M HCl).

### 4.2.6. Capacidade de Carregamento da DMDCHTDPA para Pd(II)

A capacidade de carregamento de um composto extractante é uma característica relevante no que toca à sua aplicabilidade num sistema de ES. Se o composto exibir elevada capacidade, é reduzida a [extractante] necessária para captar o metal alvo para a fase orgânica. No mais, conhecida a quantidade de ião metálico necessária para saturar a solução orgânica, podem desenvolver-se esquemas de ES que envolvam o mínimo de etapas/contactos possível. No limite de saturação, é possível obter informação aproximada acerca da estequiometria da espécie extractante-metal formada, neste caso Pd(II)-DMDCHTDPA, através da construção de isotérmicas de equilíbrio de extracção, por representação gráfica da [Pd(II)] nas fases orgânicas, em função das [Pd(II)] remanescentes nas fases aquosas após equilíbrio, nomeadamente se a capacidade de saturação for muito elevada.

As isotérmicas de equilíbrio de extracção de Pd(II), ilustradas na Figura 4.7, foram conseguidas através do contacto sucessivo de uma mesma fase orgânica (0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno) com fases aquosas “frescas” de 150 mg/L Pd(II) (1M e 5M HCl). Atingida a capacidade máxima de carregamento, as fases orgânicas saturadas em Pd(II) foram reextraídas com solução 0,1M tioureia em 1M HCl.

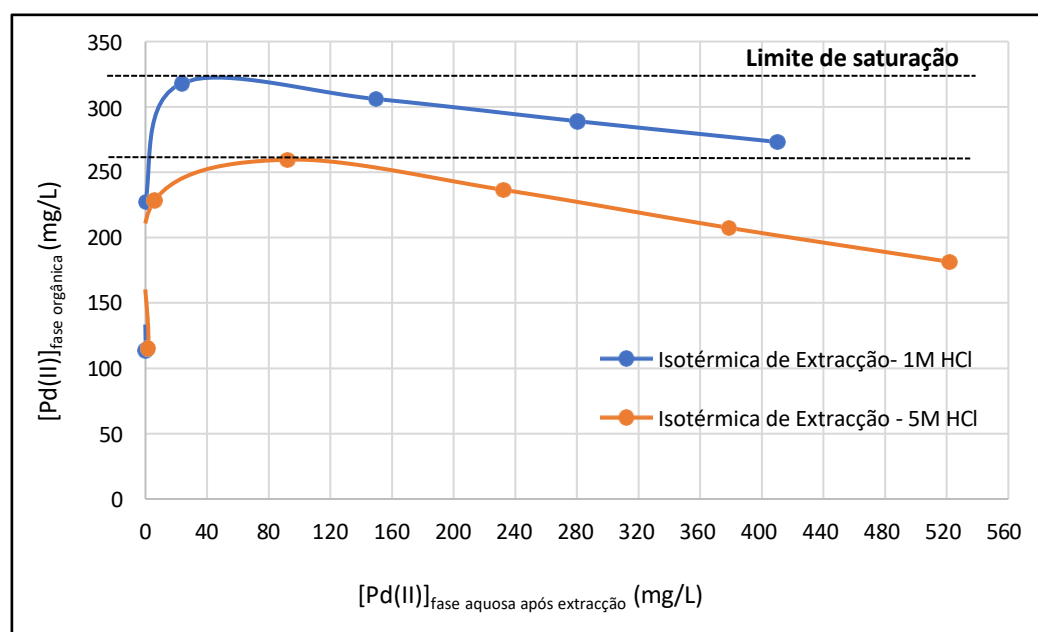


Figura 4.7 – Isotérmicas de equilíbrio de extracção - representação gráfica das [Pd(II)] na fase orgânica em função das [Pd(II)] remanescentes nas respectivas fases aquosas após equilíbrio. Extracção de 150 mg/L Pd(II), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Para 1M HCl, a **DMDCHTDPA** atingiu o seu limite de saturação para [Pd(II)]=318,1 mg/L. A extracção foi completa nos dois primeiros contactos e parcial (%E=79,5%), no terceiro. De facto, durante a realização dos ensaios, os dois primeiros contactos produziram fases aquosas incolores. No terceiro, a coloração ténue da fase aquosa sugeriu que a transferência do ião metálico entre fases não tinha sido completa, atingindo-se portanto a capacidade máxima de carregamento da fase orgânica em Pd(II). O

estudo poderia ter parado por aqui, contudo realizaram-se três contactos adicionais, de forma a avaliar o comportamento da fase orgânica quando saturada com a espécie metálica de interesse (Figura 7.40 – Anexo IV).

Nos restantes contactos, a [Pd(II)] na fase orgânica diminuiu. A perda progressiva de Pd(II) para a fase aquosa é um fenómeno já relatado por outros grupos de investigação. Na reextracção, os dois contactos sucessivos com a solução de tiourea não foram eficientes, pelo que a fase orgânica final (após a 2ª reextracção) tinha ainda [Pd(II)]=158,8 mg/L na sua composição. A [tiourea] na solução reextractante deveria ter sido aumentada, de forma a dar resposta à elevada [Pd(II)] na fase orgânica a reextrair (que nos estudos anteriores nunca ultrapassou os 50 mg/L).

Para 5M HCl, a capacidade máxima de carregamento foi inferior ([Pd(II)]=259,6 mg/L). A extracção de Pd(II) foi total nos dois primeiros contactos, e parcial no terceiro (%E=26,6%). Esta menor capacidade de carregamento vai de encontro ao esperado, tendo em conta que, no estudo preliminar, se demonstrou que a afinidade da **DMDCHTDPA** é mais baixa para maiores [HCl] da fase aquosa a extrair. A perda de Pd(II) para a fase aquosa no decorrer dos três contactos adicionais, foi mais significativa do que para 1M HCl (Tabela 7.12 – Anexo IV). A reextracção de Pd(II) foi mais eficiente, em particular no 1º contacto (%RE=87,6%) (Tabela 7.14 – Anexo IV).

Relacionando a [Pd(II)] no limite de saturação da fase orgânica com a [DMDCHTDPA]<sub>inicial</sub>, vem que as razões molares estequiométricas da espécie Pd(II)-DMDCHTDPA são de 1:2,68 (1M HCl) e 1:3,28 (5M HCl). Assim, é sugerido que, para as duas [HCl], a espécie organometálica de Pd(II) na saturação é formada por cerca de três moléculas de **DMDCHTDPA** por ião de Pd(II). Estes valores estão próximos dos obtidos para a **DMDCHTDGA** em tolueno (Ortet & Paiva, 2015), já que neste estudo a estequiometria no limite de saturação foi de 1:2 e/ou 1:3 (4,5M HCl).

Em resumo, a **DMDCHTDPA** em tolueno exhibe uma capacidade de carregamento em Pd(II) maior quando em contacto com soluções aquosas de [HCl] mais baixa (1M). A recuperação de Pd(II) da fase orgânica saturada pela solução de tiourea é, contudo, mais eficiente quando a [HCl] da solução aquosa inicial é maior (5M). No cômputo geral, a recuperação de Pd(II) de soluções aquosas com 5M HCl é mais elevada, pois, nas condições testadas, a sua menor capacidade de carregamento é compensada por uma reextracção mais eficiente, que se reflecte na [Pd(II)] nas fases orgânicas finais (158,8 mg/L (1M HCl) vs 20,8 mg/L (5M HCl)).

### 4.2.7. Estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA

Os ensaios idealizados para a determinação do número de MEs que participam na extracção de Pd(II) envolveram o contacto de soluções aquosas de 50 mg/L Pd(II) (1M e 5M HCl), com cinco soluções orgânicas de **DMDCHTDPA** em tolueno, com concentrações variadas. O intervalo de [DMDCHTDPA] foi seleccionado de forma a que os valores de %E Pd(II) fossem inferiores a 90%, minimizando os erros analíticos associados e garantindo, em simultâneo, uma [extractante] suficiente para a aplicação do modelo log-log. É de relembrar que, aquando do estudo da influência da [extractante] (secção 4.2.3), a menor [DMDCHTDPA] testada foi de 0,005M, para a qual as %E Pd(II) foram de 99% (1M HCl) e 96% (5M HCl). Nestes ensaios, a [extractante] era cerca de 10 vezes superior à [Pd(II)] na solução aquosa inicial, pelo que se teorizou que para [DMDCHTDPA] mais baixas, isto é, razões de molaridade inferiores, as extracções não seriam completas, viabilizando a obtenção de resultados passíveis de interpretação mais adequada.

As fases aquosas após extracção, à partida amareladas, ficaram tanto mais incolores quanto maior a [DMDCHTDPA] usada. Estas observações, que foram idênticas para as duas [HCl] estudadas (Figuras

7.43 e 7.44 – Anexo IV), sugeriram que a eficiência da extracção de Pd(II) foi menor para [DMDCHTDPA] mais baixas, o que se veio a confirmar: o intervalo de %E para 1M HCl variou de 13,4% (razão 1:1) a 99,9% (razão 1:8), e para 5M HCl, os valores seguiram a mesma tendência. Na realidade, as [DMDCHTDPA] foram ligeiramente sobrestimadas, uma vez que, só numa fase posterior do trabalho se determinou o teor do composto extractante nas amostras sintetizadas. As razões de molaridade reais, assim como as %E Pd(II) obtidas nos respectivos ensaios estão detalhadas em anexo (Tabela 7.15 – Anexo IV).

Numa primeira abordagem, estes resultados foram tratados através de um “método tradicional” – Figura 4.8 - no qual foram representados os valores e  $D$  de Pd(II), em função da concentração da solução extractante inicial ( $[DMDCHTDPA]_{inicial}$ ), ambos na sua forma logarítmica. Com base no modelo da regressão linear, vem que:

$$y = mx + b \leftrightarrow \log D = m \log [DMDCHTDPA]_{inicial} + b \quad (4.1)$$

sendo o valor do declive ( $m$ ) correspondente ao número de moléculas de DMDCHTDPA por ião metálico de Pd(II) extraído. Os declives das rectas traçadas sugerem que a espécie organometálica Pd(II):DMDCHTDPA tem uma estequiometria de 1:4 (1M HCl) ou 1:3 (5M HCl). Estes valores corroboram, parcialmente, os resultados obtidos no estudo da capacidade de carregamento do extractante, para o qual as estequiometrias Pd(II)-ME, no limite de saturação, foram de aproximadamente 1:3 para as duas [HCl] estudadas (secção 4.2.6). A comparação de resultados destes dois estudos necessita de algum cuidado, pois as condições de formação das espécies Pd(II)-ME são diferentes. No limite de saturação, não existe um excesso de [extractante] em relação à [Pd(II)], pelo que a interacção entre as MEs e os iões metálicos poderá não ser a mesma.

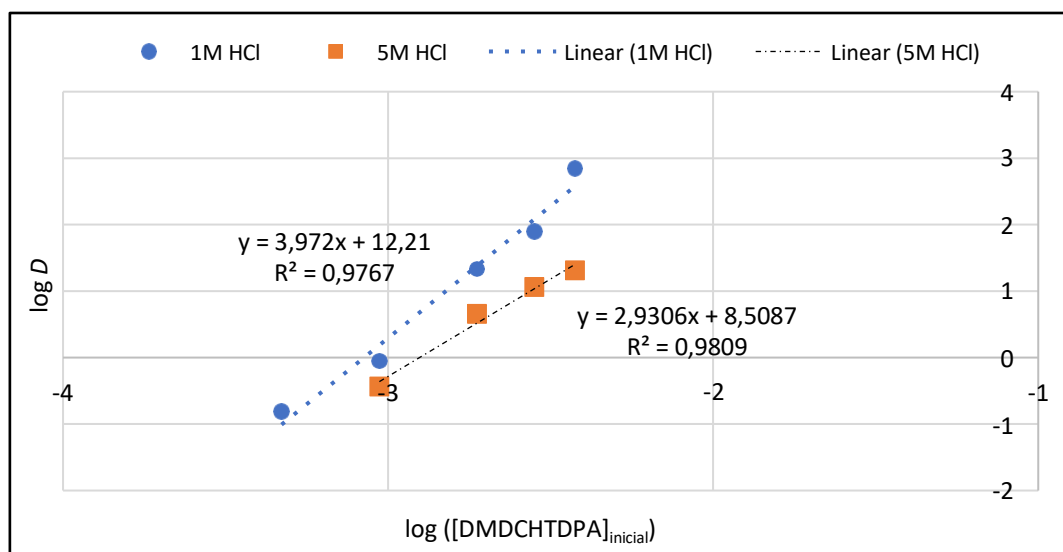


Figura 4.8 - Método tradicional – representação gráfica do  $\log D$  Pd(II) vs  $\log [DMDCHTDPA]_{inicial}$ , para a extracção de 50 mg/L Pd(II), em 1M e 5M HCl, com soluções orgânicas de [DMDCHTDPA] variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

É comum esta manipulação tradicional dos resultados revelar-se inconclusiva. Muitas das vezes, o excesso de [extractante] em relação à [Pd(II)] a extrair não é suficiente, o que representa um problema, pois só nessas circunstâncias é que a  $[extractante]_{inicial}$  e  $[extractante]_{equilíbrio}$  são aproximadamente iguais. Contudo, em virtude da elevada capacidade de extracção de Pd(II) pelo composto estudado, as [DMDCHTDPA] nas fases orgânicas e, conseqüentemente, o seu excesso relativamente às [Pd(II)] nas fases aquosas teve de ser reduzido, de forma que as extracções não fossem completas, possibilitando a aplicação do modelo logarítmico.

Para confirmar os resultados obtidos, decidiu-se então tratar os dados por um método alternativo, baseado em equações de balanço de massa, previamente utilizado por este grupo de investigação (Ortet & Paiva, 2015). Pressupondo que a quantidade de Pd(II) extraída depende da  $[\text{extractante}]_{\text{inicial}} = L$  e que a extracção de  $x$  mol de Pd(II) corresponderá à diminuição de  $nx$  mol de extractante, a quantidade de extractante no equilíbrio, após extracção, será dada por:

$$[\text{extractante}]_{\text{livre}} = n(L - nx) \leftrightarrow L = \frac{[\text{extractante}]_{\text{livre}}}{n} + nx \quad (4.2)$$

Nas situações em que o excesso de [extractante], em relação à [Pd(II)] a extrair, não é muito elevado, a  $[\text{extractante}]_{\text{livre}}$  é baixa, pelo que o 1º termo da Equação (4.2) pode ser desprezado. Nestas condições, estabelece-se uma relação de dependência linear entre  $L$  e a quantidade de Pd(II) extraída ( $x$ ), no qual a razão estequiométrica ( $n$ ) é dada pelo valor do declive da recta.

Assumindo que a estequiometria do complexo Pd(II)-DMDCHTDPA é de 1:1, vem que:

$$[\text{extractante}]_{\text{livre}} = L - x = [\text{DMDCHTDPA}]_{\text{inicial}} - [\text{Pd(II)}]_{\text{após extracção}} \quad (4.3)$$

A representação logarítmica dos valores de  $D$  de Pd(II) em função da concentração de extractante livre ( $[\text{DMDCHTDPA}]_{\text{livre}}$ ) permite construir gráficos  $\log D$  vs  $\log[\text{DMDCHTDPA}]_{\text{livre}}$ , nos quais a estequiometria do complexo também é dada pelo declive da recta obtida. Na Figura 4.9 está exemplificada a recta conseguida para 1M HCl.

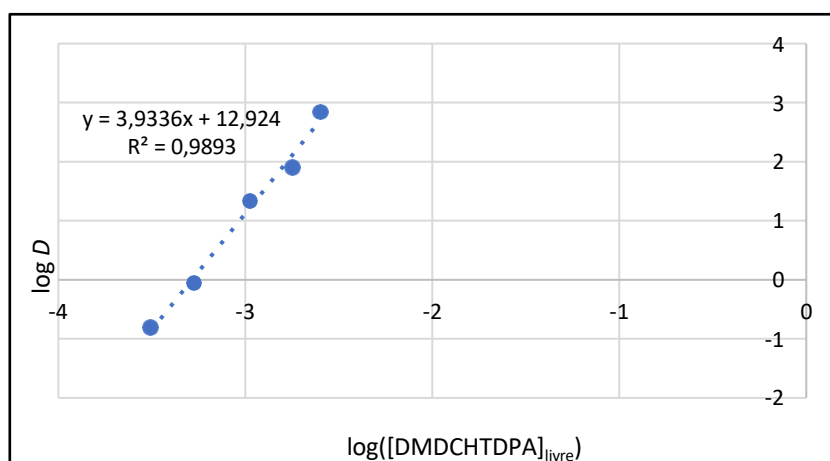


Figura 4.9 - Método alternativo – representação gráfica do  $\log D$  vs  $\log [\text{DMDCHTDPA}]_{\text{livre}}$ , assumindo que o complexo Pd(II)-DMDCHTDPA apresenta estequiometria de 1:1, em 1M HCl.

O declive da recta traçada na Figura 4.9 ( $m=3,93$ ) difere do valor que esta deveria adoptar ( $m=1$ ) se a estequiometria da espécie Pd(II)-ME que se assumiu (1:1) fosse real. Em teoria, o declive que mais se aproxime do valor proposto, reflecte a razão entre espécies mais provável. Assim, realizaram-se gráficos deste género, assumindo diferentes estequiometrias (com valores entre 1-4) por forma a determinar qual dos declives melhor descreveria esta relação. Na Figura 4.10 estão representados os gráficos cujos declives melhor se ajustaram à estequiometria teórica assumida, para as respectivas [HCl] da fase aquosa inicial.†

† A [extractante] foi ajustada em todos os gráficos, tendo em conta a pureza real determinada da amostra de **DMDCHTDPA 2**

(75%).

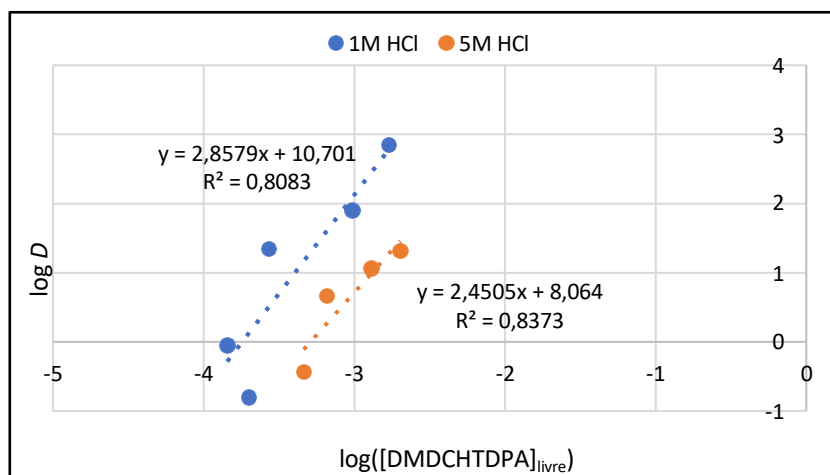


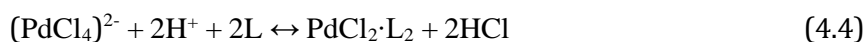
Figura 4.10 – Método alternativo – representação gráfica do  $\log D$  vs  $\log [DMDCHTDPA]_{livre}$ , assumindo que Pd(II)-DMDCHTDPA apresenta estequiometria de 1:2,86 (1M HCl) e 1:2,45 (5M HCl).

Novamente, os resultados estão em linha com os obtidos noutros estudos: os declives indicam que a estequiometria da espécie extraída é de aproximadamente 1:3 (1M HCl) e 1:2 (5M HCl). Deve realçar-se que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) das rectas traçadas são bastante inferiores aos calculados nos gráficos anteriores, o que pode indiciar desde logo algum erro associado. No entanto, com base nas considerações anteriores, poderá assumir-se que as estequiometrias Pd(II)-DMDCHTDPA deverão variar entre 1:2 e 1:3 para as duas [HCl], de acordo com os valores reportados no estudo da capacidade máxima de saturação da **DMDCHTDPA** em tolueno, para o Pd(II) (secção 4.2.6).

#### 4.2.8. Reacção de Extracção de Pd(II) pela DMDCHTDPA

O estudo da reacção de extracção de Pd(II) de soluções cloretadas pelo composto **DMDCHTDPA** em tolueno realizou-se através da avaliação da influência de dois parâmetros, complementares à capacidade de carregamento do extractante em Pd(II) (secção 4.2.6) e à determinação da estequiometria da espécie Pd(II):DMDCHTDPA (secção 4.2.7): o efeito da variação de  $[H^+]$  (acidez) e da  $[Cl^-]$  (iões cloreto) das soluções aquosas iniciais nos valores de  $D$  Pd(II). No estudo preliminar (secção 4.2.1), a variação da [HCl] na fase aquosa provoca uma alteração simultânea das  $[H^+]$  e  $[Cl^-]$ , pelo que é impossível determinar a extensão da contribuição de cada uma destas variáveis na *performance* da extracção de Pd(II).

Novamente, o tratamento de resultados consistiu na aplicação do modelo log-log, por construção dos gráficos  $\log D$  vs  $\log [H^+]$  ou  $\log [Cl^-]$ . Admitindo que o complexo Pd(II):DMDCHTDPA tem estequiometria 1:2, vem que:



Terminada a extracção, a constante de equilíbrio ( $K$ ) do sistema é dada por:

$$K = \frac{[PdCl_2 \cdot L_2] \times [HCl]^2}{(PdCl_4)^{2-} \times [H^+]^2 \times [L]^2}, \text{ sendo } D = \frac{[PdCl_2 \cdot L_2]}{[PdCl_4]^{2-}} \quad (4.5)$$

Rearranjando em ordem a  $D$ , temos que:

$$K = D \times \frac{[HCl]^2}{[H^+]^2 \times [L]^2} \leftrightarrow D = K \times \frac{[H^+]^2 \times [L]^2}{[HCl]^2} \quad (4.6)$$

Aplicando o modelo log-log:

$$\log D = \log K + 2 \log[H^+] + 2 \log[L] - 2 \log[HCl] \quad (4.7)$$

$$\log D = \log K + 2 \log[H^+] + 2(\log[L] - \log[HCl]) \quad (4.8)$$

Assim, para representações gráficas  $\log D$  vs  $\log [H^+]$ , o valor do declive das rectas corresponde ao número de iões  $H^+$  envolvidos na reacção da extracção. Na hipótese acima levantada, dois iões  $H^+$  estariam envolvidos na extracção, pelo que a reacção seria de coordenação de ligandos com co-extracção de ácido. Se  $m=0$ , os iões  $H^+$  não participam no processo, pelo que a coordenação de ligandos tradicional será a reacção mais provável. O mesmo raciocínio é aplicável para a influência da  $[Cl^-]$ . Neste caso, se  $m=2$ , é sugerido que dois iões  $Cl^-$  são afastados da esfera de coordenação do cloro-complexo maioritário  $[PdCl_4]^{2-}$ , seguindo-se a coordenação da(s) ME(s) ao ião metálico (via mecanismo de coordenação).

Ambos os estudos foram desenvolvidos com soluções modelo, nas quais o metal a recuperar é o único em solução. Para soluções aquosas com múltiplas espécies na sua composição (ex: lixívia reais), é possível que as interacções sejam diferentes. Não obstante, é uma informação útil, pois sabendo o tipo de reacções envolvidas na extracção, pode alterar-se o ambiente da solução aquosa de modo a favorecer a eficiência e selectividade do extractante para o ião metálico alvo.

### 4.2.8.1. Efeito da concentração de ácido na fase aquosa

A influência da  $[H^+]$  na fase aquosa no valor de  $D$  Pd(II) foi testada através de contactos com seis soluções aquosas de 50 mg/L Pd(II), progressivamente mais ácidas (0,206M-5M), com 0,01M **DMDCHTDPA** e 0,002M **DMDCHTDPA** em tolueno. Idealmente, seria interessante aferir a *performance* da extracção de Pd(II) na ausência de  $[H^+]$ , mas os MRCs de Pd(II) são preparados em HCl, pelo que 0,206M é a concentração mínima possível. A  $[Cl^-]$  manteve-se constante em 5M e foi controlada por adição de quantidades adequadas de NaCl às soluções aquosas iniciais de Pd(II).

Os resultados de %E Pd(II) conseguidos por contacto com 0,01M **DMDCHTDPA** indicaram que a  $[H^+]$  da fase aquosa não tem influência na eficiência da extracção, pois obtiveram-se %E > 99% para todos os ensaios (Tabela 7.16 – Anexo IV). Dado que as diferenças entre os valores de %E são menores do que o erro experimental associado ao método, estes resultados foram inconclusivos, sendo descartados de futuras considerações. Realizou-se uma nova série de ensaios, por extracção das fases aquosas com uma solução orgânica menos concentrada (0,002M **DMDCHTDPA**), que se previa ser menos eficiente. Com base nestes novos resultados, ilustrados na Figura 4.11, constata-se que o aumento da  $[H^+]$  parece prejudicar muito ligeiramente a extracção de Pd(II), uma vez que a %E mínima alcançada foi de 90,8% (5M  $[H^+]$ ) (Tabela 7.17 – Anexo IV). O declive da recta é de  $-0,4 \sim 0$ , o que sugere que a reacção de extracção mais provável envolve a coordenação de ligandos sem co-extracção de ácido.

A utilização desta fase orgânica menos concentrada, ao contrário do que se verificou na 1ª série de ensaios em que a extracção foi constante, produziu um intervalo de %E Pd(II) mais amplo (%E=91-95%), o que permitiu estabelecer uma relação entre a  $[H^+]$  na fase aquosa e a consequente capacidade extractiva da fase orgânica para Pd(II). Contudo, os cinco resultados obtidos não apresentam um bom comportamento linear, e as %E Pd(II) não variaram mais do que 2% entre ensaios consecutivos, pelo que teria sido benéfico a utilização de uma fase orgânica inicial ainda menos concentrada, para que a influência da  $[H^+]$  fosse mais visível e a diferença entre valores de %E Pd(II) fosse mais acentuada.

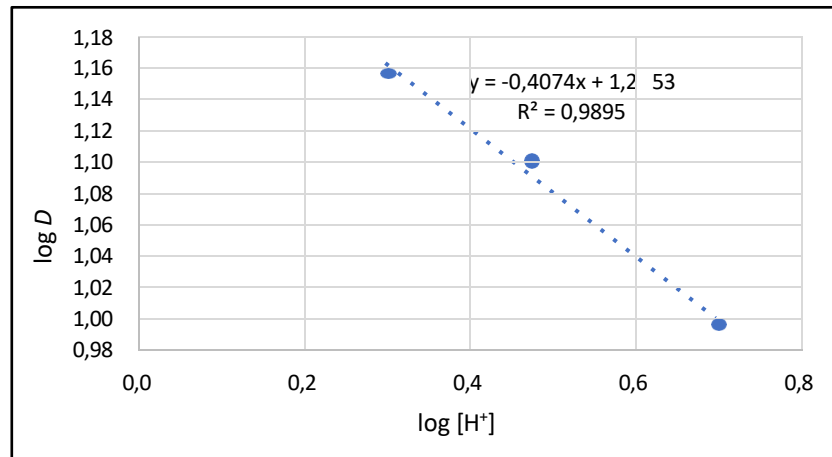


Figura 4.11 - Representação gráfica do  $\log D$  Pd(II) vs  $\log [H^+]$ , para a extração de 50 mg/L Pd(II) em  $[H^+]$  diferentes com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ). **Nota:** os três ensaios selecionados para a construção da recta produziram o melhor  $R^2$ . Não obstante, para todas as combinações de ensaios possível, o declive é sempre inferior a -0,5, pelo que as conclusões retiradas são semelhantes.

#### 4.2.8.2. Efeito da concentração em iões cloreto na fase aquosa

A influência da  $[Cl^-]$  na fase aquosa nos valores de  $D$  Pd(II) foi averiguada através de contactos com cinco soluções aquosas de 50 mg/L de Pd(II), com diferentes  $[Cl^-]$  (1M-5M), por contacto com 0,01M DMDCHTDPA e 0,002M DMDCHTDPA em tolueno. A  $[H^+]$  ficou constante em 1M e, novamente, a  $[Cl^-]$  foi ajustada pela adição de quantidades adequadas de NaCl às soluções aquosas iniciais de Pd(II).

À semelhança do reportado na secção anterior, os resultados obtidos de %E Pd(II) por contacto com 0,01M DMDCHTDPA foram descartados de subsequente análise, uma vez que, em todos os ensaios, a extração de Pd(II) foi completa (Tabela 7.18 – Anexo IV). Nestas circunstâncias, é impossível aferir se a uniformidade entre os valores obtidos é consequência da não dependência da  $[Cl^-]$ , ou se é apenas derivada da alta capacidade extractiva do composto para o Pd(II). Da análise dos resultados alcançados para 0,002M DMDCHTDPA, ilustrados na Figura 4.12, fica evidente que a extração é maior quanto menor a  $[Cl^-]$  da fase aquosa. O intervalo de %E obtido foi linear e variou entre 87,1% ( $[Cl^-]=5M$ ) e 96,2% ( $[Cl^-]=1M$ ) (Tabela 7.19 – Anexo IV). A recta que melhor se ajusta aos valores experimentais tem um  $R^2$  elevado e apresenta um declive de -0,80~-1. Este valor sugere que a extração de Pd(II) para a fase orgânica envolve a perda de um  $Cl^-$  da esfera de coordenação de  $[PdCl_4]^{2-}$ , seguindo-se a ligação da ME ao seu centro metálico.

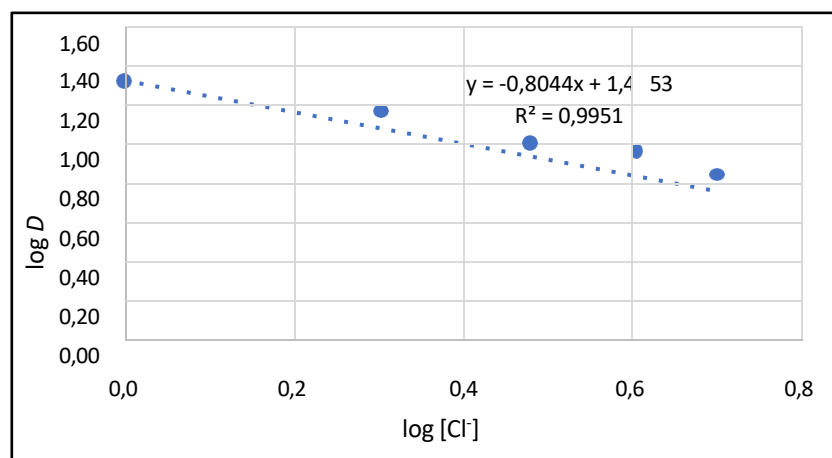


Figura 4.12 - Representação gráfica do  $\log D$  Pd(II) vs  $\log [Cl^-]$ , para a extração de 50 mg/L Pd(II) em  $[Cl^-]$  diferentes com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Em suma, apenas a  $[Cl^-]$  da fase aquosa parece exercer alguma influência sobre a capacidade extractiva da **DMDCHTDPA** para a recuperação de Pd(II). A perda de um ião  $Cl^-$  sugere que a reacção envolvida é do tipo de coordenação de ligandos e não formação de pares iónicos, o que contraria o comportamento relatado para compostos similares, anteriormente discutido.

Ora vejamos: aquando do estudo da cinética da reacção de extracção de Pd(II), verificou-se que o equilíbrio de extracção estabelece-se rapidamente, aparentemente em cerca de 1 min (secção 4.2.2). Este comportamento não é surpreendente, dado que o  $[PdCl_4]^{2-}$  pode ser extraído sob a forma de par iónico, que por norma é uma reacção rápida. Publicações sobre a extracção de Pd(II) por diamidas de estrutura similar à **DMDCHTDPA**, apontam para a possibilidade de, numa 1ª fase, ocorrer uma reacção rápida de troca iónica, seguindo-se o rearranjo do complexo por coordenação da ME, na fase orgânica, como exemplificado na Equação (4.9).



Contudo, a formação do par iónico exige a protonação da ME, isto é, uma influência da  $[H^+]$  no D Pd(II), que não se verifica para o composto estudado. A realização de estudos espectroscópicos UV-Vis mais detalhados poderia ter sido uma ferramenta importante na elucidação das reacções químicas envolvidas na extracção. Assim, seriam analisadas fases orgânicas após extracção, usando-se a **DMDCHTDPA** em tolueno como branco. Sabendo que o cloro-complexo  $[PdCl_4]^{2-}$ , absorve num comprimento de onda máximo para  $\lambda=476$  nm, bastaria verificar se a banda a este  $\lambda$  seria visível nos espectros das soluções de **DMDCHTDPA** carregadas com Pd(II). A ausência da banda significaria que a espécie  $[PdCl_4]^{2-}$  havia perdido um ou mais iões  $Cl^-$ , inviabilizando a formação de pares iónicos como reacção de extracção. No estudo UV-Vis realizado (secção 4.1) analisaram-se fases orgânicas “puras”, pois o objectivo era determinar o  $\lambda$  para o qual a absorção nos extractantes é máxima, que foi uma informação útil nos estudos cromatográficos.

O conjunto de resultados obtido a partir dos estudos das isotérmicas de extracção (secção 4.2.6) e dos estudos estequiométricos (secção 4.2.7), indiciam que a estequiometria do complexo Pd(II):DMDCHTDPA mais provável é de 1:2. Apesar dos resultados sugerirem que o aumento da  $[Cl^-]$  na fase aquosa influencia negativamente a extracção de Pd(II), apontam simultaneamente para a descoordenação de apenas um  $Cl^-$  e não dois da esfera de complexação do  $[PdCl_4]^{2-}$ , como seria de esperar, de acordo com a Equação (4.9). Desta forma, apesar da interpretação dos resultados não conjugar quantitativamente todos os parâmetros experimentais analisados da forma ideal, pode mesmo assim assumir-se que a extracção de Pd(II) pela **DMDCHTDPA** deverá ocorrer maioritariamente por uma reacção de complexação por substituição de ligandos, de acordo com a Equação (4.10), abaixo descrita:



### 4.2.9. Selectividade da DMDCHTDPA para a extracção de Pd(II)

Finalizados os estudos sobre os parâmetros experimentais envolvidos no processo de extracção de Pd(II) de soluções monometálicas modelo, e determinada a sua influência na *performance* da mesma, foi averiguada a selectividade do composto sintetizado para o Pd(II) quando na presença de outras espécies metálicas. Os ensaios de extracção/reextracção envolveram o contacto de 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno com soluções aquosas modelo (1M e 5M HCl) de composição variada (secção 3.2.8). Os “contaminantes” foram seleccionados com base na sua abundância em licores provenientes da lixiviação de catalisadores automóveis, já trabalhados por este grupo. A sua concentração foi ajustada na tentativa de replicar, ainda que em condições modelo, a composição real e complexa destas lixívias

hidrometalúrgicas. A reextração com solução acídica de 0,1M tiourea em 1M HCl, em teoria selectiva para o Pd(II), foi precedida de duas lavagens consecutivas com água destilada, que tiveram como objectivo remover eventuais contaminantes co-extraídos para a fase orgânica (após extração). A discussão dos resultados está dividida em sub-seções, onde estão ilustrados somente os resultados referentes à extração. Para as restantes etapas (reextração e lavagens) os resultados encontram-se detalhados em anexo (Anexo IV).

### Solução Binária de Pd-Pt

A solução binária de Pd-Pt é a mistura de PGMs mais comumente tratada em processos de ES, dada a baixa afinidade dos cloro-complexos de Rh para com os extractantes orgânicos. Na Figura 4.13 estão ilustrados os valores de %E obtidos para as duas espécies metálicas.

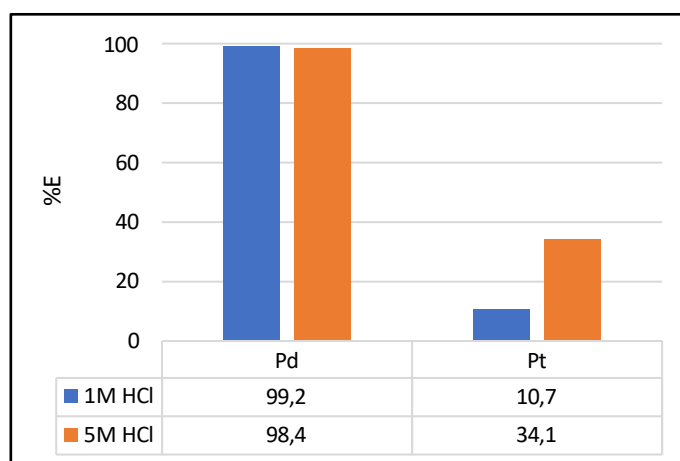


Figura 4.13 – Representação das %E obtidas para Pd(II) e Pt(IV), após extração de soluções de 50 mg/L Pd(II) e 50 mg/L Pt(IV), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Os resultados indicam que a presença de Pt(IV) na solução aquosa inicial não afecta a extração do Pd(II), uma vez que as %E Pd(II) mantêm-se muito elevadas, à semelhança do reportado para as soluções aquosas monometálicas. A co-extração de Pt(IV) para a fase orgânica foi superior para 5M HCl. Comparando estes resultados com os reportados em estudos prévios, nos quais foram investigadas as capacidades extractivas de compostos extractantes da mesma família da **DMDCHTDPA**, nomeadamente a **DMDCHTDGA** (Ortet & Paiva, 2015), pode afirmar-se que o comportamento deste novo derivado de tiodiglicolamida não é surpreendente. Assim, apesar da extração de Pd(II) ser quantitativa no intervalo de [HCl] testado (1-8M HCl) (que se observou em parte, neste trabalho), a extração de Pt(IV) aumenta para soluções aquosas mais concentradas em HCl, o que pode ajudar a explicar a sua maior co-extração em 5M HCl. Nos estudos acima citados, os extractantes foram diluídos em clorofórmio e 1,2-DCE (e não tolueno), o que pode ter alguma influência sobre os resultados de extração. Não obstante, o comportamento demonstrado para com a Pt(IV) parece ser comum a este tipo de compostos.

Nas duas lavagens com água destilada observou-se a perda de Pd(II) para a fase aquosa, enquanto a remoção de Pt(IV) foi negligenciável. Este cenário é indesejável pois existe uma concentração da fase orgânica carregada em Pt(IV) e não Pd(II), como pretendido. A solução de tiourea foi eficiente na reextração de Pd(II) (%RE=100%, nas duas [HCl]), mas não foi selectiva, pois verificou-se, ainda que em menor extensão, a co-reextração de Pt(IV) (Tabela 7.20 – Anexo IV). A composição das fases aquosas finais de: [Pd(II)]=31,5 mg/L, [Pt(IV)]=1,4 mg/L (1M HCl), e [Pd(II)]=35,1 mg/L, [Pt(IV)]=0,5 mg/L (5M HCl) indica que o processo de recuperação de Pd(II) como um todo é mais bem conseguido quando se parte da solução de maior [HCl].

É de notar que as concentrações dos metais nas soluções aquosas iniciais ficaram abaixo dos 50 mg/L estipulados (exemplo: 1M HCl → [Pd(II)]=38,0 mg/L). Esta subvalorização manteve-se em todas as soluções subsequentes e para todas as espécies metálicas, e pode estar associada tanto ao erro do operador, aquando da dosagem das quantidades a medir/pesar, como aos próprios reagentes usados para a sua preparação.

### Solução Ternária de Pd-Pt-Rh

No que concerne à extracção de Pd(II) e Pt(IV), os resultados são em tudo idênticos aos reportados para a solução binária, ainda que exista uma ligeira quebra na co-extracção de Pt(IV) – Figura 4.14. A **DMDCHTDPA** não demonstra afinidade para o Rh(III), em linha com o observado no decorrer do processo experimental: as fases aquosas (após extracção) adoptaram uma cor avermelhada, semelhante à da solução padrão de Rh(III), sugerindo que não foi transferido para a fase orgânica, pelo menos na sua totalidade, o que se veio a confirmar (Figura 7.45 – Anexo IV).

Nas lavagens com água destilada voltou a haver perda exclusiva de Pd(II), com maior intensidade para 1M HCl (Tabela 7.21 – Anexo IV). A reextracção de Pd(II) foi completa, mas não selectiva, ainda que as [Pt(IV)] nas duas fases aquosas finais sejam muito baixas: 0,3 mg/L (1M HCl) e 1,5 mg/L (5M HCl), quando comparadas com as [Pd(II)], de 28,5 mg/L e 34,9 mg/L, respectivamente.

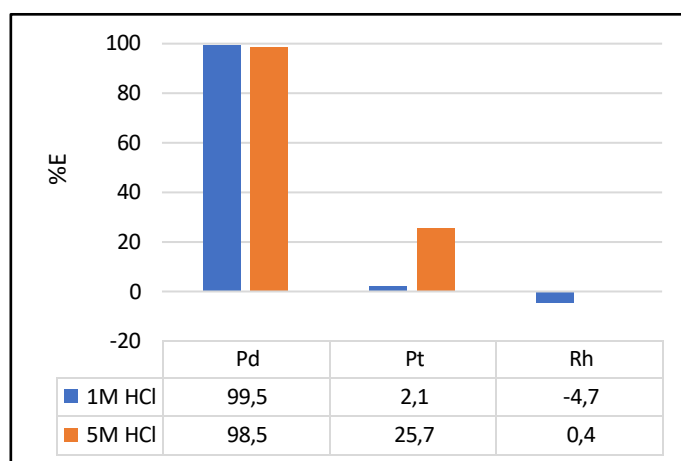


Figura 4.14 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV) e Rh(III), após extracção de soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV) e 50 mg/L Rh(III), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Em suma, a excelente capacidade extractiva da **DMDCHTDPA** em tolueno para o Pd(II) não é afectada quando na presença de Rh. A selectividade para o Pd(II) é maior, uma vez que as %E da Pt(IV) co-extraída são menores quando comparadas com as da combinação binária de Pd-Pt. A fase aquosa final resultante do tratamento com 5M HCl continua a ser mais concentrada em Pd(II).

### Solução Ternária de Pd-Pt-Al

O Al e o Ce são dos metais com maior concentração em licores de lixiviação automóveis, devido à composição do material de suporte dos catalisadores (secção 2.2). As grandes quantidades de Al(III) solubilizadas nas lixívias aquosas dificultam a interacção entre as MEs e as espécies metálicas de interesse, prejudicando a sua extracção. (Ortet & Paiva, 2015) teorizaram ainda que a acumulação deste contaminante nas fases orgânicas regeneradas, após sucessivos ciclos de reutilização, inibe a capacidade do agente de reextracção (solução de tioureia 0,1M em 1M HCl) para recuperar Pd(II). Na Figura 4.15 encontram-se representados os valores das %E obtidas para a solução ternária Pd-Pt-Al.

Com base nos resultados expressos na Figura 4.15, o comportamento relatado para as combinações binárias e ternárias de PGMs mantém-se na presença do Al, ou seja, a **DMDCHTDPA** continua a ter boa afinidade, mas não completa selectividade, para o Pd(II). Observou-se a co-extracção de Pt(IV) e Al(III) somente para 5M HCl. Atendendo ao elevado teor de Al na solução aquosa inicial (894 mg/L), a baixa %E alcançada traduziu-se numa [Al(III)] (25,0 mg/L) na fase orgânica após extracção, não muito inferior à de [Pd(II)] (35,1 mg/L), que foi extraído na totalidade.

Nas duas lavagens que precederam a reextracção voltou a perder-se Pd(II) para a fase aquosa (1M HCl). Para a solução com 5M HCl, as %L obtidas foram muito baixas (Pd) ou negligenciáveis (Pt e Al), pelo que a composição da fase orgânica, terminadas as lavagens, era idêntica à da fase orgânica no início da etapa (após extracção). A reextracção de Pd(II) foi completa para ambas as [HCl], mas a solução de tioureia empregue voltou a não ser selectiva (Tabela 7.22 – Anexo IV). Não obstante, as %RE dos contaminantes foram baixas, pelo que as fases aquosas finais eram, essencialmente, constituídas por Pd, como desejado.

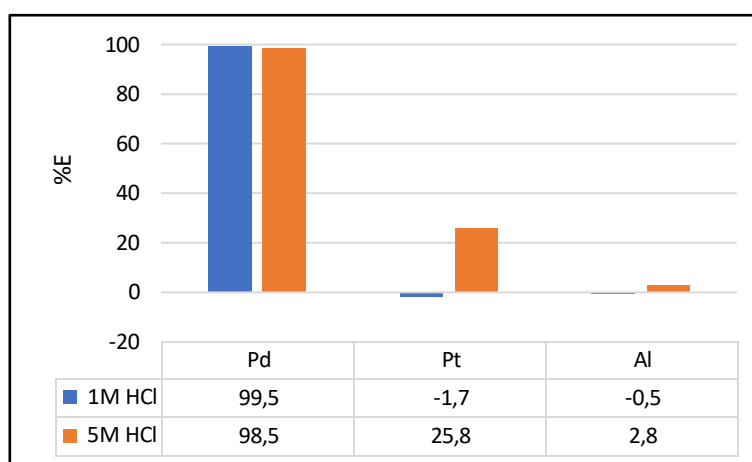


Figura 4.15 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV) e Al(III), após contacto com soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV) e 1 g/L Al(III), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,001M **DMDCHTDPA** em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Apesar das fases aquosas finais apresentarem composição similar, a sua [Pd(II)] é superior para 5M HCl (28,77 mg/L vs 33,28 mg/L). Este facto é curioso na medida em que a fase orgânica proveniente da extracção com 5M HCl tinha na sua composição, para além de Pd, quantidades razoáveis dos contaminantes Pt e Al, o que não se verificou para 1M HCl, para a qual não houve co-extracção. A perda continuada de Pd(II) durante as lavagens com água desmineralizada torna o processo da extracção/reextracção em 1M HCl menos eficiente, ainda que a **DMDCHTDPA** exiba uma maior capacidade extractiva nestas condições.

### Solução Quaternária de Pd-Pt-Fe-Zn

Num estudo prévio realizado por este grupo de investigação (Paiva, Piedras, Rodrigues, & Nogueira, 2022), desenvolveram-se esquemas de ES, no qual foram testados uma série de extractantes comerciais para a recuperação de PGMs de lixívia reais de catalisador automóvel. Entre os compostos testados, o líquido iónico Cyphos IL 101 destacou-se devido à sua elevada afinidade para com Pd e Pt. Esta excelente capacidade extractiva foi acompanhada da co-extracção total de dois dos oito contaminantes (Fe e Zn) que compunham a lixívia real complexa (6M HCl), cuja presença na fase orgânica parece inibir a reextracção selectiva dos PGMs. Por esta razão, foram testadas as capacidades extractivas da **DMDCHTDPA** para o Pd(II) quando na presença destes dois metais. Os resultados relativos à etapa de extracção encontram-se ilustrados na Figura 4.16.

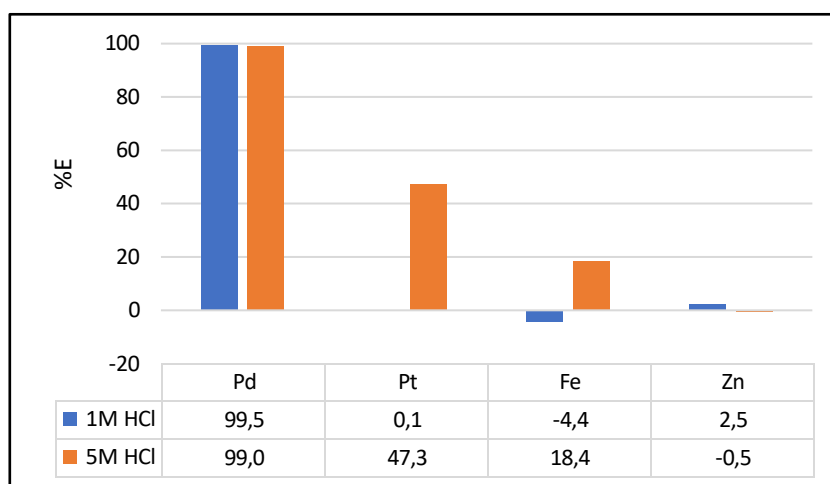


Figura 4.16 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV), Fe(III) e Zn(II), após contacto com soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV), 100 mg/L Fe(III) e 100 mg/L Zn(II), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

O perfil de extracção é idêntico ao descrito para as outras combinações metálicas: a extracção de Pd(II) é completa e os fenómenos de co-extracção são mais intensos para a solução aquosa com 5M HCl. As [Fe(III)] e [Zn(II)] nas soluções aquosas iniciais ficaram muito abaixo dos 100 mg/L estipulados, o que poderá ter contribuído para a fraca co-extracção observada. À semelhança do sucedido para a mistura ternária de Pd-Pt-Al, a fase orgânica contactada com a solução 1M HCl ficou praticamente carregada apenas com Pd.

Teoricamente, as pré-lavagens empregues iriam permitir a concentração das fases orgânicas em Pd(II) e Pt(IV), uma vez que o Fe e o Zn são metais passíveis de serem removidos com água desmineralizada. Esta concentração foi em parte conseguida para 5M HCl, pois para além das perdas de Pd(II) (%L<3%) e Pt(IV) (%L<1%) terem sido reduzidas, foram removidas quantidades consideráveis de Fe(III) da fase orgânica, sobretudo após a 1ª lavagem (%L=57,6%). Para 1M HCl, a lavagem de Pd(II) voltou a ser mais acentuada ao longo dos dois contactos (%L=17,9% e %L=5,6%, respectivamente). Na reextracção, a solução de tioureia foi eficiente na remoção do Pd(II) das fases orgânicas carregadas (%RE=100%, para as duas [HCl]), mas não completamente selectiva, apesar das fases aquosas finais apresentarem baixas concentrações de espécies que não o metal de interesse (Tabela 7.23 – Anexo IV).

Resumindo, a afinidade da **DMDCHTDPA** em tolueno para o Pd(II) não é prejudicada quando na presença de Fe(III) e Zn(II). A capacidade reextractiva da tioureia também não é afectada, não sendo possível aferir a influência do Zn(II) devido à sua ausência nas fases orgânicas após extracção. O ensaio realizado para 5M HCl continua a produzir uma fase aquosa final mais pura em Pd(II).

### Solução Complexa de Pd-Pt-Rh-Fe-Zn-Al-Ce

Na solução complexa, todas as espécies metálicas até então estudadas foram incorporadas numa solução única, de forma a replicar, ainda que em condições modelo, a composição diversa das lixívias reais automóveis. O Ce foi incluído por ser, a par do Al, um dos metais em maior concentração neste tipo de soluções. Os valores das %E obtidas na etapa de extracção encontram-se ilustrados na Figura 4.17.

Em linha com o comportamento reportado para as demais combinações metálicas, a extracção de Pd(II) é eficiente e, embora se tenha assinalado um ligeiro decréscimo nas %E alcançadas, a extracção continua a considerar-se completa. A co-extracção de contaminantes é superior para 5M HCl, com excepção do Zn(II).

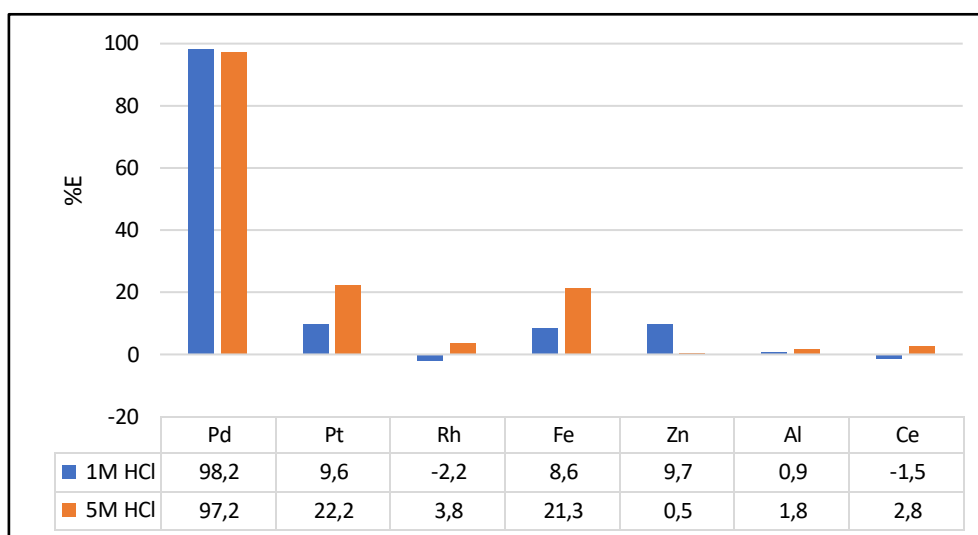


Figura 4.17 – Representação das %E obtidas para Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Zn(II), Al(III) e Ce(III), após contacto com soluções de 50 mg/L Pd(II), 50 mg/L Pt(IV), 50 mg/L Rh(III), 100 mg/L Fe(III), 100 mg/L Zn(II), 1 g/L Al(III) e 1 g/L Ce(III), em 1M e 5M HCl, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Os sucessivos contactos com água desmineralizada voltaram a não ter o efeito pretendido para 1M HCl, dadas as perdas quantitativas de Pd(II) para a fase aquosa: a [Pd(II)] decresceu de 39,1 mg/L (após extracção) para 31,2 mg/L (após 2ª lavagem), enquanto o teor das restantes espécies manteve-se fixo. Os resultados obtidos para 5M HCl foram mais encorajadores, pois na 1ª lavagem removeram-se quantidades apreciáveis de Fe da fase orgânica (%L =67,2%), de forma selectiva (%L Pd(II)<1%). Na 2ª lavagem, à excepção do Pd (%L<3%), não se registou a remoção de nenhum outro metal, confirmando que o contacto com a água desmineralizada concentra a fase orgânica em PGMs, através da remoção de Fe (5M HCl) (Tabela 7.24 – Anexo IV). A realização de uma 2ª lavagem é dispensável, pois a extracção dos contaminantes, a existir, é máxima aquando do 1º contacto.

A reextracção de Pd(II) foi muito elevada para o sistema 1M HCl (%RE=94,3%) e total para o de 5M HCl (Tabela 7.24 – Anexo IV). Quanto à selectividade, apesar de as duas fases aquosas finais não serem estritamente puras em Pd, a [contaminantes] é negligenciável face à [Pd(II)], pelo que o esquema de ES desenvolvido é adequado para a recuperação selectiva de Pd(II) de soluções cloretadas complexas, nas condições modelo recriadas.

Cessado o estudo relativo à selectividade do composto orgânico para o Pd(II), pode concluir-se que:

- 1) A **DMDCHTDPA** em tolueno, independentemente da [HCl] da solução aquosa inicial (1M ou 5M HCl), exhibe elevada afinidade para com o Pd(II), que se mantém na presença de outros PGMs (Pt e Rh) e/ou impurezas (Fe, Zn, Al e Ce);
- 2) A **DMDCHTDPA** em tolueno não é totalmente selectiva para o Pd(II), ainda que a sua capacidade extractiva para os restantes metais seja, por comparação, muito inferior;
- 3) A co-extracção de contaminantes para a fase orgânica (Pt e Fe), é maior quando a solução aquosa inicial é mais concentrada em HCl (5M HCl);
- 4) As lavagens com água desmineralizada empobrecem as fases orgânicas em Pd(II) para o sistema 1M HCl, e concentram para o de 5M HCl, por remoção exclusiva de Fe após o 1º contacto;
- 5) A solução de tiourea em HCl recupera eficiente, mas não selectivamente, Pd(II) das fases orgânicas carregadas, independentemente da sua composição e/ou [HCl] da solução aquosa inicial;

- 6) Os ensaios com o sistema 5M HCl produziram, para todas as combinações metálicas estudadas, fases aquosas finais mais concentradas em Pd(II), apesar da **DMDCHTDPA** em tolueno ser mais eficiente e selectiva para a extracção de Pd(II) de 1M HCl.

### 4.3. Extracção por Solventes (ES) de Pd(II) - Soluções Reais

Por último, o esquema de ES desenvolvido para a extracção de Pd(II) de soluções modelo foi testado em condições reais. As soluções lixiviantes usadas para este efeito, denominadas de H98 e L10, foram reaproveitadas de projectos anteriores, pelo que a sua composição já era conhecida - Tabela 3.1 (secção 3.3). Sendo os volumes de soluções reais disponíveis limitado, decidiu-se realizar somente dois estudos: um sobre a capacidade de reutilização da **DMDCHTDPA** em tolueno, e outro envolvendo um ciclo único de extracção/reextracção, usando as lixívia L10 e H98 como fases aquosas, respectivamente.

#### 4.3.1. Ciclos de Extracção/Reextracção (L10)

O esquema de ES empregue foi semelhante ao adoptado aquando do estudo da reutilização do composto extractante em condições modelo (secção 3.2.3), e envolveu a realização de cinco ciclos sucessivos de extracção/reextracção, por contacto de 0,01M **DMDCHTDPA** em tolueno com sucessivas porções de lixívia L10 (2M HCl). Na reextracção, realizou-se um primeiro contacto da fase orgânica carregada com 0,1M tioureia em 1M HCl, seguida de lavagens com solução de EDTA e água destilada, que tiveram como objectivo a sua regeneração, por remoção de Al e tioureia, respectivamente.

A lixívia L10 tem uma baixa [Cr(III)] relativamente à [Pd(II)] e [Al(III)]. A solução modelo cuja composição mais se aproxima da lixívia L10 é a da combinação ternária Pd-Pt-Al, pois, em ambos os casos, existe um excesso de Al, na presença do PGM alvo (Pd). Considerando os resultados obtidos para esta combinação (secção 4.2.9) e a [HCl] da solução lixivante (2M), esperava-se uma afinidade da **DMDCHTDPA** total para o Pd(II) e nula para o Al(III). Porém, mais uma vez, é importante relembrar que as dinâmicas que se estabelecem em condições modelo nem sempre são reproduzidas em soluções reais, devido à complexidade das lixívia hidrometalúrgicas, difíceis de replicar. Os derivados de tioglicolamida anteriormente mencionados (Ortet & Paiva, 2015), por exemplo, só manifestaram afinidade para o Al(III) quando os ensaios foram realizados com lixívia reais (L10) e não com soluções modelo.

Os resultados expressos na Figura 4.18, onde estão ilustradas as %E e %RE do Pd(II), indicam que a capacidade extractiva da **DMDCHTDPA** mantém-se completa ao longo dos cinco ciclos de reutilização. Existe co-extracção moderada de Cr(III) (%E=20-30%), mas a sua concentração na fase orgânica é desprezável, quando comparada com a de Pd(II). Quanto ao Al(III), não é possível avaliar a sua interacção com a **DMDCHTDPA**, uma vez que as %E Al(III) alcançadas são negativas, inviabilizando a discussão dos resultados obtidos para este metal em todas as etapas subsequentes. Não obstante, a presença deste contaminante nas fases orgânicas, isto é, na solução de **DMDCHTDPA** sucessivamente reutilizada, não pode ser descartada, por menor que seja a sua concentração.

A capacidade de reextracção da solução de tioureia para Pd(II) é máxima no 3º ciclo, a partir do qual se regista uma diminuição progressiva nas %RE alcançadas. Como o desempenho da solução complexante de EDTA não pôde ser avaliado, é desconhecido se esta foi eficiente na remoção do Al(III) eventualmente presente na fase orgânica. As lavagens com água desmineralizada não produziram perdas de Pd(II), ao contrário do sucedido quando usadas soluções modelo, em condições similares. Os resultados correspondentes às duas lavagens estão detalhados em anexo (Tabela 7.25 – Anexo V).

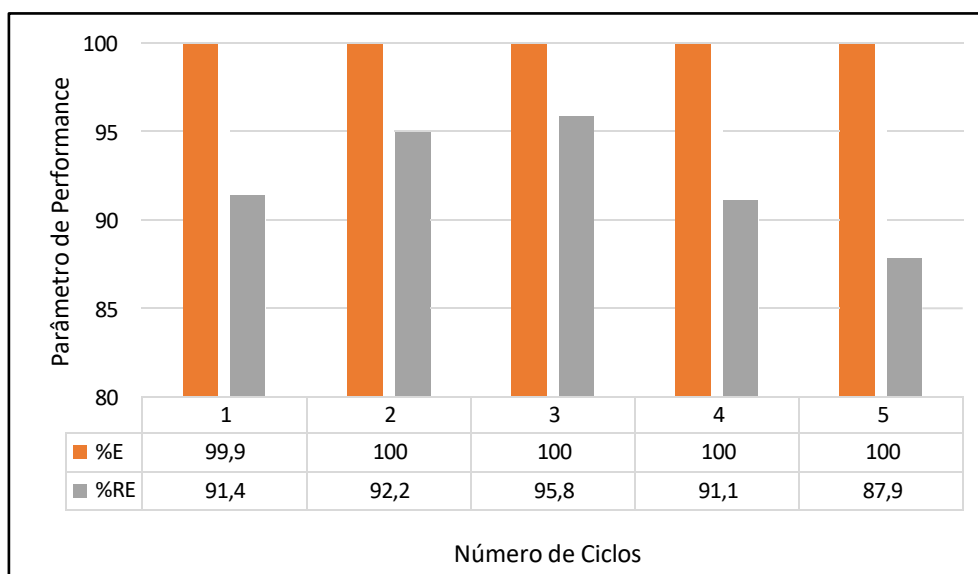


Figura 4.18 – Representação das %E e %RE obtidas para o Pd(II) por número de ciclos realizados, após contacto da lixívia L10 com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>), e reextração com solução 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

O facto da tiourea não recuperar o Pd(II) na sua totalidade, e da [Pd(II)] nas fases orgânicas antes e após lavagem com água desmineralizada ser igual, implica que a regeneração da fase orgânica, entre ciclos, foi incompleta, pelo que a solução de **DMDCHTDPA** reutilizada no início de cada ciclo, já tinha, à partida, Pd(II) na sua composição. A quebra na %RE Pd(II) após o 3º ciclo pode ser atribuída a uma eventual acumulação de Al(III) na fase orgânica ao longo dos ciclos realizados. Sabendo-se que o Al(III) não é reextraído pela tiourea nem por água desmineralizada, e admitindo que o EDTA não demonstrou afinidade para a sua remoção, a fase orgânica nunca se regenerou completamente entre ciclos, provocando um aumento gradual da [Al(III)] que, como relatado anteriormente, prejudica a interacção entre a tiourea e o Pd(II).

Os resultados de extração acima discutidos são comparáveis aos obtidos para a reutilização de **DMDCHTDGA** em tolueno (Ortet & Paiva, 2015), no qual a lixívia L10 também foi usada como fase aquosa. A reextração é quantitativa para os cinco ciclos realizados (%RE Pd(II)>99%), logo a regeneração da fase orgânica, em termos da presença de Pd(II), foi alcançada. Apesar da solução de tiourea empregue nos dois estudos ser idêntica, a razão [tiourea]/[Pd(II)] é superior neste caso devido à diferença na [Pd(II)] da lixívia L10 usada (57 mg/L (**DMDCHTDGA**) vs 94,41 mg/L (**DMDCHTDPA**)), o que decerto contribuiu para a eficiência da reextração. No mais, o conjunto dos resultados permite afirmar que, em geral, estes dois compostos exibem um comportamento comum para o Al(III) em condições modelo (1M HCl), que não é reprodutível em condições reais.

### 4.3.2. Ciclo único de Extração/Reextração (H98)

O esquema de ES proposto para o ensaio único envolveu a extração da solução lixiviante H98 (6M HCl) com 0,03M **DMDCHTDPA** em tolueno, seguido de uma lavagem com água desmineralizada, reextração com 0,1M tiourea em 1M HCl e lavagem com 0,1M EDTA em 4 g/L NaOH. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4.19. As duas lavagens tiveram como objectivo purificar a fase orgânica, através da remoção de Fe e Zn, e Al, respectivamente. Como a [Pd(II)] na lixívia H98 é superior à das soluções modelo (220 mg/L vs 50 mg/L), decidiu-se aumentar a concentração de extractante na fase orgânica inicial. Do comportamento relatado para a solução modelo complexa (5M

HCl), cuja composição metálica e de [HCl] é a que mais se aproxima da lixívia H98, esperava-se a co-extracção moderada de Pt(IV) e Fe(III) (Figura 4.17 - secção 4.2.9).

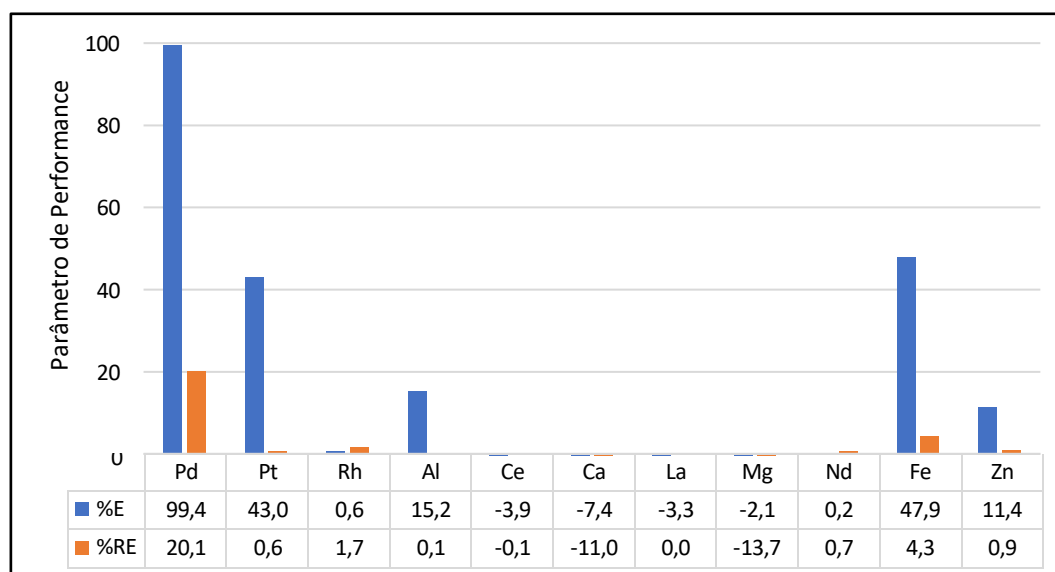


Figura 4.19 – Representação das %E e %RE das diferentes espécies metálicas, após contacto da lixívia H98 com solução orgânica 0,03M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ), e reextracção com a solução 0,1M tioureia em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

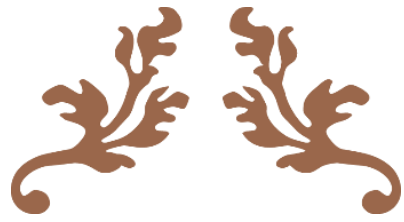
Os resultados ilustrados na Figura 4.19, ainda que não sejam óptimos do ponto de vista da selectividade, confirmam a tendência verificada ao longo deste trabalho, comum para todas as combinações metálicas estudadas (modelo ou reais): a capacidade extractiva da **DMDCHTDPA** para o Pd(II), em tolueno, é praticamente total e não é afectada pela complexidade da solução aquosa inicial. A elevada [HCl] (6M) não prejudica a extracção de Pd(II), embora a co-extracção de contaminantes seja superior ao verificado na solução modelo complexa. A **DMDCHTDPA** demonstra afinidade moderada para Pt(IV) e Fe(III), baixa para Al(III) e Zn(II), e nula para as restantes espécies. A ausência de interação com o Ce é particularmente positiva dada a sua abundância na solução lixiviante inicial.

Na lavagem com água desmineralizada removeram-se quantidades consideráveis de Fe(III) da fase orgânica carregada (%L=43,5%), logo a concentração em Pd(II) foi, parcialmente, alcançada (Tabela 7.26 – Anexo V). A reextracção com tioureia não foi eficiente pois, apesar da co-extracção de contaminantes ser negligenciável, a %RE Pd(II) é baixa (%RE=20%). A falta de eficiência do processo foi novamente atribuída à elevada [Al(III)] na fase orgânica: ao contrário do sucedido no estudo de reutilização com a lixívia L10 (secção 4.3.1), no qual não se admitiu existir co-extracção (pelo menos significativa) de Al(III), a fase orgânica a reextrair tinha na sua composição [Pd(II)]=1152 mg/L e [Al(III)]=655 mg/L, pelo que é plausível que a presença de quantidades elevadas deste contaminante tenham inibido a interacção da tioureia com o Pd(II).

Outro factor que poderá ter contribuído para esta fraca *performance* está relacionado com o curto excesso de tioureia usado. No estudo de reutilização com a lixívia L10, a razão estequiométrica [tioureia]/[Pd(II)] foi de 113, enquanto neste ficou pelos 9, dado a [Pd(II)] (H98) ser cerca de 11 vezes superior à [Pd(II)] (L10) (Tabela 7.26 – Anexo V). Por esta razão, a [tioureia] deveria ter sido ajustada, por forma a aproximar esta razão dos valores praticados nos ensaios modelo (210-250). Adicionalmente, a lavagem com EDTA, que não diminuiu a [Al(III)] na fase orgânica carregada, tinha de ter sido realizada antes, e não depois, da etapa de reextracção.

Em suma, os esquemas desenvolvidos com **DMDCHTDPA** em tolueno para a extracção de Pd(II) de lixívias reais de catalisador, parecem promissores. A afinidade do composto para o Pd(II) é total e não

é comprometida quando na presença de outras espécies metálicas em solução. A [HCl] da lixívia aquosa também parece não afectar a eficiência do composto para o Pd(II), se bem que a amostra de resultados é curta para se tirarem conclusões mais aprofundadas. O maior entrave à utilização deste composto prende-se com a sua falta de selectividade, principalmente para os contaminantes Al e Fe, que prejudicam a reextracção do Pd(II) por parte da tioureia. A lavagem com água desmineralizada contribuiu razoavelmente para a purificação da fase orgânica carregada. A solução de EDTA não foi eficiente na remoção de Al(III). Assim, deve intensificar-se a procura de agentes complexantes capazes de cumprir este papel. Outra possibilidade é alargar o estudo de agentes de reextracção selectivos para a recuperação de Pd(II).



---

# Conclusões

---



## 5. Conclusões

Os PGMs são essenciais na transição energética vigente, pelo que o desenvolvimento de métodos hidrometalúrgicos que permitam a sua reciclagem a partir de dispositivos no final da sua vida útil, são de extrema relevância. O trabalho desenvolvido visou dar continuidade aos bons resultados alcançados por este grupo de investigação, contribuindo para o progresso do conhecimento na área. Testaram-se dois novos extractantes, denominados de **DMDCHTDPA** e *Di-Sulfide*.

O trabalho desenvolvido compreendeu três etapas, na seguinte ordem: a síntese dos compostos orgânicos, a avaliação e optimização da *performance* da sua extracção para Pd(II) em condições modelo, e a sua aplicação em soluções reais. Os dois compostos foram sintetizados com sucesso. A caracterização foi conseguida através de diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas, que permitiram a identificação inequívoca da sua estrutura e seu teor nas amostras.

Os testes preliminares demonstraram que a **DMDCHTDPA** em tolueno possui uma capacidade extractiva praticamente total ao longo da gama de [HCl] testadas, com excepção para 8M. Estes resultados são similares aos alcançados para a **DMDCHTDGA**, reforçando a ideia de que a diluição em tolueno compromete a afinidade de derivados de tiodiglicolamida para com o Pd(II), quando em contacto com fases aquosas mais concentradas em HCl. O *DS* apresenta afinidade quantitativa apenas para 1M HCl. Os parâmetros experimentais foram optimizados por utilização primária de soluções orgânicas de **DMDCHTDPA**, em duas [HCl] da fase aquosa inicial distintas, para as quais a extracção foi eficiente (1M e 5M HCl).

Os resultados da cinética da reacção indicaram que a extracção de Pd(II) pela **DMDCHTDPA** não depende do tempo de contacto, é rápida e atinge o equilíbrio termodinâmico em (pelo menos) 1 min. Em todas as extracções posteriores adoptou-se um tempo de contacto padrão de 15 min. A [DMDCHTDPA] também não influencia a extracção, pelo menos no intervalo de concentrações testado, pelo que se estipulou uma molaridade padrão de 0,01M **DMDCHTDPA** para a extracção de 50 mg/L Pd(II), nos ensaios modelo subsequentes. O aumento na [Di-Sulfide] favorece a sua capacidade extractiva, ainda que de forma não linear. Devido à formação de precipitados nestas condições, testaram-se abordagens com outros diluentes não clorados - decanol e TBP - que se revelaram infrutíferas. A formação de precipitados cessa quando o *DS* é diluído em 1,2-DCE, ou em mistura de tolueno/1,2-DCE 40% (v/v), o que não é exequível em operações de grande escala.

A **DMDCHTDPA** em tolueno apresenta uma óptima capacidade de reutilização ao longo de vários ciclos de extracção/reextracção, para as duas [HCl] estudadas. As isotérmicas de equilíbrio de extracção indicam uma boa capacidade de carregamento da **DMDCHTDPA** para Pd(II), que é máxima para 1M HCl. A recuperação de Pd(II) das fases orgânicas carregadas ficou abaixo do esperado.

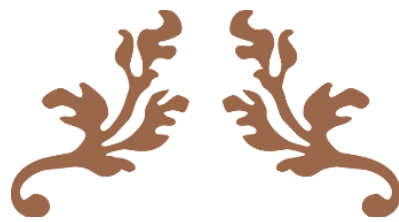
Dos dois parâmetros da fase aquosa analisados ([H<sup>+</sup>] e [Cl<sup>-</sup>]), só a [Cl<sup>-</sup>] influencia a capacidade extractiva do composto. Juntamente com as informações recolhidas nos estudos complementares, é possível especular-se sobre a composição mais provável do complexo organometálico, que se assume ser de duas moléculas de **DMDCHTDPA** por ião metálico de Pd(II), similarmente ao reportado para a **DMDCHTDGA** em tolueno. Teoriza-se que a reacção pela qual esta extracção se rege ocorra através de uma reacção de complexação, no qual dois Cl<sup>-</sup> da esfera de coordenação da espécie [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> são substituídos por dois ligandos **DMDCHTDPA**. Os estudos de selectividade demonstram que a **DMDCHTDPA** mantém elevada afinidade para o Pd(II) na presença de contaminantes, mas não selectividade, para as duas [HCl] testadas. A co-extracção

de espécies para a fase orgânica é maior para 5M HCl, embora a recuperação de Pd(II) nestas condições seja mais eficiente. A afinidade para a Pt(IV), Al(III) e Fe(III) é mais intensa para [HCl] mais elevadas, e já tinha sido relatada para a **DMDCHTDGA**. Contudo, a explicação então usada pressupõe como reacção de extracção a formação de pares iónicos, que difere do mecanismo proposto neste trabalho.

Os resultados obtidos nos dois estudos com lixívias reais confirmam que a **DMDCHTDPA** em tolueno, mesmo a actuar com soluções complexas, mantém uma excelente afinidade para o Pd(II). O maior entrave à utilização da **DMDCHTDPA**, que se estende aos derivados desta família de compostos extractantes quando diluídos em tolueno, está associado à sua falta de selectividade, sobretudo para o Al(III), cuja presença na fase orgânica dificulta a reextracção de Pd(II) por parte da tioureia.

Em suma, a **DMDCHTDPA** exhibe um comportamento similar aos obtidos para outros derivados de tiodiglicolamida, o que reforça a existência de um comportamento comum na sua interacção com os PGMs (e contaminantes), quando diluídos em tolueno. A influência do efeito estrutural e quelante na *performance* das MEs, sobre os quais assentou a síntese dos dois novos compostos, revelaram-se infrutíferas. O eventual efeito estrutural provocado pelo aumento da distância entre os grupos amida da **DMDCHTDPA** não produziu melhorias ao nível da sua selectividade para o Pd(II). A afinidade é máxima e independente da complexidade da solução aquosa a extrair, porém estes resultados já tinham sido alcançados em estudos com extractantes de estrutura semelhante. A presença de dois átomos de S no *Di-Sulfide* não produziu o efeito quelante estabilizador desejado, traduzindo-se numa baixa afinidade para o Pd(II).

O desenvolvimento de sistemas de ES que visem a redução de espécies contaminantes na solução aquosa a extrair e/ou fase orgânica após extracção, parece ser a abordagem mais premente. Será relevante aprofundar o estudo sobre agentes de complexação capazes de remover estas espécies selectivamente, que não alterem a afinidade dos compostos para o Pd(II), que já se demonstrou ser máxima mesmo em condições reais. Relativamente à **DMDCHTDPA** e outros compostos similares, será relevante perceber o porquê da sua capacidade extractiva para o Pd(II) diminuir quando em contacto com soluções aquosas mais concentradas em HCl, e confirmar se este fenómeno está relacionado com o uso de diluentes não clorados. É recomendável, portanto, a continuação de estudos de extracção de Pd(II) utilizando extractantes em diluentes não clorados, como apresentado nesta dissertação. A determinação inequívoca das reacções de extracção responsáveis pela transferência de Pd(II) entre fases é também uma ferramenta crucial para a compreensão dos fenómenos de co-extracção metálica.



---

# Referências Bibliográficas

---



### 6. Referências Bibliográficas

- Alves Dias, P., Bobba, S., Carrara, S., & and Plazzotta, B. (16 de Dezembro de 2020). The role of rare earth elements in wind energy and electric mobility. Publications Office of the European Union(EUR 30488 EN). doi:<https://data.europa.eu/doi/10.2760/303258>
- Bhutada, G. (13 de Abril de 2022). The 200-year history of mankind's energy transitions. Obtido em 3 de Maio de 2023, de World Economic Forum: <https://www.weforum.org/agenda/2022/04/visualizing-the-history-of-energy-transitions/>
- Buis, A. (27 de Fevereiro de 2020). Milankovitch (Orbital) Cycles and Their Role in Earth's Climate. Obtido em 24 de Fevereiro de 24, de NASA: <https://climate.nasa.gov/news/2948/milankovitch-orbital-cycles-and-their-role-in-earths-climate/>
- Butler, J. (Setembro de 2011). Precious metals in glassmaking. Platinum group metals in glass manufacturing. Obtido em 21 de Junho de 2023, de [https://www.glass-international.com/content-images/news/Johnson\\_Matthey.pdf](https://www.glass-international.com/content-images/news/Johnson_Matthey.pdf)
- Cieszynska, A., & Wisniewski, M. (29 de Julho de 2011). Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. Separation and Purification Technology, 80, 385-389. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.025>
- Circular Ecology. (4 de Fevereiro de 2015). The Kyoto Protocol: Climate Change Success or Global Warming Failure? Obtido em 1 de Maio de 2023, de Circular Ecology: <https://circularecology.com/news/the-kyoto-protocol-climate-change-success-or-global-warming-failure>
- Dinheiro Vivo. (1 de Março de 2023). Renováveis com fatia de 66% no consumo de eletricidade em fevereiro. Obtido em 30 de Maio de 2023, de Dinheiro Vivo: <https://www.dinheirovivo.pt/empresas/renovaveis-com-fatia-de-66-no-consumo-de-eletricidade-em-fevereiro-15925655.html>
- European Commission: Directorate-General for Climate Action. (2022). Causes of climate change. Obtido em 1 de Maio de 2023, de European Commission: [https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change\\_en](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_en)
- European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. (2023). Study on The Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report. Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. doi:<https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>

## Referências Bibliográficas

---

- Garside, M. (3 de Março de 2023). Distribution of platinum group metals supply worldwide in 2020, by source. Obtido em 21 de Junho de 2023, de Statista:  
<https://www.statista.com/statistics/602766/distribution-of-the-supply-of-platinum-group-metals-worldwide-by-source/>
- Ghavam, S., Vahdati, M., Wilson, I. A., & Styring, P. (2021). Sustainable Ammonia Production Processes. 9. doi:<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.580808>
- Gifford, S. (Setembro de 2022). Lithium, Cobalt and Nickel: The Gold Rush of the 21st Century. The Faraday Institution. Obtido em 1 de Junho de 2023, de  
[https://www.faraday.ac.uk/wp-content/uploads/2022/09/Faraday\\_Insights\\_6\\_Updated\\_Sept2022\\_FINAL.pdf](https://www.faraday.ac.uk/wp-content/uploads/2022/09/Faraday_Insights_6_Updated_Sept2022_FINAL.pdf)
- Gramling, C. (11 de Janeiro de 2023). Rare earth mining may be key to our renewable energy future. But at what cost? Obtido de ScienceNews:  
<https://www.sciencenews.org/article/rare-earth-mining-renewable-energy-future>
- Grilli, M. L., Slobozeanu, A. E., Larosa, C., Paneva, D., Yakoumis, I., & Cherkezova-Zheleva, Z. (23 de Março de 2023). Platinum Group Metals: Green Recovery from Spent Auto-Catalysts and Reuse in New Catalysts—A Review. *Crystals*, 13(550). doi:<https://doi.org/10.3390/cryst13040550>
- Gupta, B., & Singh, I. (Março de 2013). Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples. *Hydrometallurgy*, 134-135, 11-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>
- Hartley, F. (1991). Chemistry of the Platinum Group Metals. Em F. Hartley, *Studies in Inorganic Chemistry* (pp. 20-30). Elsevier Science. Obtido em 21 de Junho de 2023, de  
[https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=gqv8BAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=platinum+group+metals+properties+handbook&ots=WBEvl4KQhj&sig=KcqCdZj4ITypoD60-t8aXERQCRC&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=gqv8BAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=platinum+group+metals+properties+handbook&ots=WBEvl4KQhj&sig=KcqCdZj4ITypoD60-t8aXERQCRC&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- Hausfather, Z. (13 de Dezembro de 2017). Analysis: Why scientists think 100% of global warming is due to humans. Obtido em 1 de Maio de 2023, de CarbonBrief:  
<https://www.carbonbrief.org/analysis-why-scientists-think-100-of-global-warming-is-due-to-humans/>
- Heck., R. M., Gulati., S., & Farrauto., R. J. (15 de Março de 2001). The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 82, 149-156. doi:[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00365-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00365-X)

## Referências Bibliográficas

---

- Hoffmann, J. E. (18 de Novembro de 2012). Encyclopedia Britannica. Platinum group. Obtido em 21 de Junho de 2023, de <https://www.britannica.com/science/platinum-group>
- Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850-866. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>
- IPA. (2022). *Implants & Tools*. Obtido em 21 de Junho de 2023, de International Platinum Group Metal Association: <https://ipa-news.de/index/pgm-applications/medical/implants-and-tools.html>
- IPA. (2022). *Medical Treatments*. Obtido em 21 de Junho de 2023, de International Platinum Group Metals Association: <https://ipa-news.de/index/pgm-applications/medical/medical-treatments.html>
- IPA. (2023). *Physical and Chemical Properties of Platinum Group Metals*. Em IPA, *Safe Use of Platinum Group Metals in the Workplace*. Obtido em 21 de Junho de 2023, de [https://ipa-news.com/assets/sustainability/IPA\\_Guidance/Chapter%202\\_PGM\\_Guide.pdf](https://ipa-news.com/assets/sustainability/IPA_Guidance/Chapter%202_PGM_Guide.pdf)
- Jha, R., Rao, M. D., Meshram, A., Verma, H. R., & Singh, K. K. (20 de Agosto de 2020). Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Cleaner Production*, 265(121621). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121621>.
- Kennedy, C., & Lindsey, R. (17 de Junho de 2015). What's the difference between global warming and climate change? Obtido em 1 de Maio de 2023, de Climate.gov: <https://www.climate.gov/news-features/climate-qa/whats-difference-between-global-warming-and-climate-change>
- Kim, C.-H., Woo, S. I., & Jeon, S. H. (24 de Março de 2000). Recovery of Platinum-Group Metals from Recycled Automotive Catalytic Converters by Carbochlorination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 1185–1192. doi:<https://doi.org/10.1021/ie9905355>
- Kolliopoulos, G., Balomenos, E., Giannopoulou, I., & Yakoumis, I. (2014). Behavior of Platinum Group Metals during Their Pyrometallurgical Recovery from Spent Automotive Catalysts. *Open Access Library Journal*, 1(e736). doi:10.4236/oalib.1100736
- Kumar, K., Kumar, N., & Singh, H. (Maio de 2017). Comprehensive Review of Three way Catalytic Converter. *Comprehensive Review of Three way Catalytic Converter*, 3, pp. 1188-1196. Obtido em 21 de Junho de 2023, de [https://www.researchgate.net/publication/335422101\\_Comprehensive\\_Review\\_of\\_Three\\_way\\_Catalytic\\_Converter](https://www.researchgate.net/publication/335422101_Comprehensive_Review_of_Three_way_Catalytic_Converter)

## Referências Bibliográficas

---

- Li, F., Shang, Y., Ding, Z., Weng, H., Xiao, J., & Lin, M. (12 de Julho de 2017). Efficient extraction and separation of palladium (Pd) and ruthenium (Ru) from simulated HLLW by photoreduction. *Separation and Purification Technology*, 9-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.029>
- Li, F., Weng, H., Shang, Y., Ding, Z., Yang, Z., Cheng, S., & Lin, M. (13 de Janeiro de 2017). Environmentally friendly and facile synthesis of Rh nanoparticles at room temperature by alkaline ethanol solution and their application for ethanol electrooxidation. *Dalton Transactions*, 7, 3161-3169. doi:<https://doi.org/10.1039/C6RA26591J>
- Li, K., & Xu, Z. (1 de Agosto de 2019). A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment. *Journal of Cleaner Production*, 227, 794-809. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.104>
- Lindsey, R., & Dahlman, L. (18 de Janeiro de 2023). Climate Change: Global Temperature. Obtido em 28 de Fevereiro de 2023, de Climate.gov: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>
- Liu, W. (2020). Comparison of the greenhouse effect between Earth and Venus using multiple atmospheric layer models. *International Conference on Environmental Science and Development*, 167, p. 6. doi:<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016704002>
- LKAB. (12 de Janeiro de 2023). Europe's largest deposit of rare earth metals is located in the Kiruna area. Obtido em 20 de Junho de 2023, de LKAB: <https://lkab.com/en/press/europes-largest-deposit-of-rare-earth-metals-is-located-in-the-kiruna-area/>
- Maizland, L. (4 de Novembro de 2022). Global Climate Agreements: Successes and Failures. Obtido em 1 de Maio de 2023, de Council on Foreign Relations: <https://www.cfr.org/background/paris-global-climate-change-agreements#chapter-title-0-6>
- Makua., L., Langa., K., Saguru., C., & Ndlovu, S. (Maio de 2019). PGM recovery from a pregnant leach solution using solvent extraction and cloud point extraction: a preliminary comparison. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 119, 453-458. doi:<http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/17/484/2019>
- Malik, P., & Paiva, A. P. (31 de Dezembro de 2008). Solvent Extraction of Rhodium from Chloride Media by N,N'-Dimethyl-N,N'- Diphenyltetradecylmalonamide. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26, 25-40. doi:<https://doi.org/10.1080/07366290701784126>

## Referências Bibliográficas

---

- Malik, P., & Paiva, A. P. (2010). A Novel Solvent Extraction Route for the Mutual Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium in Hydrochloric Acid Media. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 28, 49-72. doi:10.1080/07366290903408599
- Manoharan, Y., Hosseini, S. E., Butler, B., Alzahrani, H., Senior, B. T., Ashuri, T., & Krohn, J. (4 de Junho de 2019). Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect. *Applied Sciences*, 9(2296). doi:https://doi.org/10.3390/app9112296
- Mazzeo, D., Herdem, S. S., Matera, N., & Wen, Z. J. (Novembro de 2022). Green hydrogen production: Analysis for different single or combined large-scale photovoltaic and wind renewable systems. *Renewable Energy*, 200, 360-378. doi:https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.057
- Méndez, A., Nogueira, C. A., & Paiva, A. P. (17 de Abril de 2021). Recovery of Platinum from a Spent Automotive Catalyst through Chloride Leaching and Solvent Extraction. *Recycling*, 6(27). doi:https://doi.org/10.3390/recycling6020027
- Mhaske, A. A., & Dhadke, P. M. (Julho de 2001). Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene—a possible application to recovery from spent catalysts. *Hydrometallurgy*, 143-150. doi:https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00152-9
- Mining. (16 de Maio de 2022). Materials demand of renewable energy systems until 2025. Obtido em 1 de Junho de 2023, de Mining: <https://miningmagazine.com.au/materials-demand-of-renewable-energy-systems-until-2025/>
- Moleko-Boyce, P., Makelane, H., Ngayeka, M. Z., & Tshentu, Z. R. (16 de Março de 2022). Recovery of Platinum Group Metals from Leach Solutions of Spent Catalytic Converters Using Custom-Made Resins. *Minerals*, 12(361). doi:https://doi.org/10.3390/min12030361
- Mowafy, E. A., & Shammari, A. M. (24 de Abril de 2019). Recycling of Palladium and Selected Metal Ions from Simulated Spent Catalysis Waste Solution Using Novel Dithiodiglycolamides Derivatives. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92, 310-320. doi:https://doi.org/10.1134/S1070427219020228
- Nagireddi, S., Katiyar, V., & Uppaluri, R. (Janeiro de 2017). Pd(II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 94, 72-84. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.088
- Narita, H., Morisaku, K., & Tanaka, M. (12 de Fevereiro de 2021). Structural Effect of Sulfide-Containing Diamides on the Extraction of Palladium(II) from HCl. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 39, 533-544. doi:https://doi.org/10.1080/07366299.2021.1876372
- Narita, H., Morisaku, K., Tamura, K., & Tanaka, M. (13 de Fevereiro de 2014). Extraction Properties of Palladium(II) in HCl Solution with Sulfide-Containing Monoamide

## Referências Bibliográficas

---

- Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3636-3640.  
doi:<https://doi.org/10.1021/ie404363b>
- Nguyen, T. H., Kumar, B. N., & Lee, M. S. (18 de Julho de 2016). Selective recovery of Fe(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) and Ce(III) from simulated leach liquors of spent automobile catalyst by solvent extraction and cementation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 2684–2690. doi:<https://doi.org/10.1007/s11814-016-0123-5>
- Nogueira, C., Gano, A. J., & Rangel, C. M. (Abril de 2021). Baterias de Ião-Lítio: Materiais, Componentes, Integração e Desafios. *Policy Brief*.  
doi:<https://repositorio.ineg.pt/handle/10400.9/3804>
- Ocean & Climate Platform. (2021). The Ocean, a carbon sink. Obtido em 1 de Maio de 2023, de Ocean & Climate Platform: <https://ocean-climate.org/en/awareness/the-ocean-a-carbon-sink/>
- Oliveira, A. M., Beswick, R. R., & Yan, Y. (Setembro de 2021). A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 33(100701).  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>
- Ortet, O., & Paiva, A. P. (Dezembro de 2015). Liquid–liquid extraction of palladium(II) from chloride media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylthiodiglycolamide. *Separation and Purification Technology*, 156, 363-368. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.023>
- Paiva, A. P. (24 de Julho de 2023). Recent Advances in Platinum and Palladium Solvent Extraction from Real Leaching Solutions of Spent Catalysts. *Catalysts*, 13(1146).  
doi:<https://doi.org/10.3390/catal13071146>
- Paiva, A. P., Carvalho, G. I., Costa, M. C., da Costa, A. M., & Nogueira, C. (Janeiro de 2014). Recovery of Platinum and Palladium from Chloride Solutions by a Thiodiglycolamide Derivative. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 32, 78-94.  
doi:<https://doi.org/10.1080/07366299.2013.810969>
- Paiva, A. P., Piedras, F. V., Rodrigues, P. G., & Nogueira, C. A. (1 de Abril de 2022). Hydrometallurgical recovery of platinum-group metals from spent auto-catalysts – Focus on leaching and solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, 286(120474). doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120474>
- Pan, L., Bao, X., & Gu, G. (2013). Solvent extraction of Palladium (II) and effective separation of Palladium(II) and Platinum(IV) with synthetic sulfoxide MSO. *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*, 49, 57-63.  
doi:<https://doi.org/10.2298/JMMB120117037P>

## Referências Bibliográficas

---

- Peng, C.-Y., & Tsai, T.-H. (6 de Agosto de 2013). Solvent extraction of palladium(II) from acidic chloride solutions using tri-octyl/decyl ammonium chloride (Aliquat 336). *Desalination and Water Treatment*, 52, 1101-1121.  
doi:<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.826616>
- PIAC. (20 de Março de 2023). Urgent climate action can secure a liveable future for all. Obtido de PIAC: <https://www.ipcc.ch/2023/03/20/press-release-ar6-synthesis-report/>
- Prado, M. (31 de Maio de 2023). Exploração de lítio no Barroso recebe "luz verde" da Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido em 20 de Junho de 2023, de Expresso: <https://expresso.pt/economia/empresas/2023-05-31-Exploracao-de-litio-no-Barroso-recebe-luz-verde-da-Agencia-Portuguesa-do-Ambiente-7f9092eb>
- Rao, C. N., Venkataraghavan, R., & Kasturi, T. R. (1964). Contribution to the infrared spectra of organosulphur compounds. *Canadian Journal of Chemistry*, 42(1), 36-42.  
doi:<https://doi.org/10.1139/v64-006>
- Reddy, B. R., Raju, B., Lee, J. Y., & Park., H. K. (15 de Agosto de 2010). Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 253-258.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.022>
- Ritchie, H., & Rosado, P. (2020). Energy Mix. Obtido em 27 de Setembro de 2024, de OurWorldInData: <https://ourworldindata.org/energy-mix>
- Rzelewska-Piekut, M., & Regel-Rosocka, M. (1 de Abril de 2019). Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 212, 791-801.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.091>
- Saidani, M., Kendall, A., Yannou, B., Leroy, Y., & Cluzel, F. (1 de Abril de 2019). Closing the loop on platinum from catalytic converters: Contributions from material flow analysis and circularity indicators. *Journal of Industrial Ecology*, 23, 1-12.  
doi:<https://doi.org/10.1111/jiec.12852>
- Sasaki, H., & Maeda, M. (Agosto de 2014). Zn-vapor pretreatment for acid leaching of platinum group metals from automotive catalytic converters. *Hydrometallurgy*, 147-148, 59-67.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.019>
- Shaftel, H., Callery, S., Jackson, R., & Bailey, D. (23 de Fevereiro de 2023). How Do We Know Climate Change Is Real? Obtido em 24 de Fevereiro de 2023, de NASA: <https://climate.nasa.gov/evidence/>

## Referências Bibliográficas

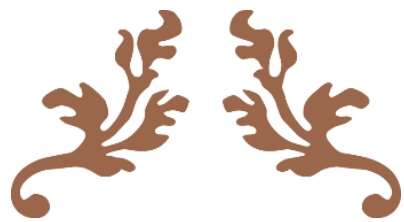
---

- Stone, E. (7 de Janeiro de 2023). Mars and Venus: Differences and Similarities. Obtido de Little Astronomy: <https://littleastronomy.com/mars-and-venus-differences-and-similarities/>
- Swain, B., Jeong, J., Kim, S.-k., & Lee, J.-c. (1 de Julho de 2010). Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300. *Hydrometallurgy*, 104, 1-7. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.013>
- The World Bank. (s.d.). Total greenhouse gas emissions (% change from 1990). Obtido em 1 de Maio de 2023, de The World Bank: <https://data.worldbank.org/indicador/EN.ATM.GHGT.ZG>
- Traeger, J., König, J., Städtke, A., & Holdt, H.-J. (Outubro de 2012). Development of a solvent extraction system with 1,2-bis(2-methoxyethylthio) benzene for the selective separation of palladium(II) from secondary raw materials. *Hydrometallurgy*, 127-128, 30-38. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.07.002>
- Trinh, H. B., Lee, J.-c., & Suh, Y. J. (1 de Agosto de 2020). A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of. *Waste Management*, 114, 148-165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.030>
- Truong, H. T., & Lee, M. S. (Janeiro de 2018). Separation of Pd(II) and Pt(IV) from hydrochloric acid solutions by solvent extraction with Cyanex 301 and LIX 63. *Minerals Engineering*, 115, 13-20. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.001>
- Turner, J. (31 de Agosto de 2021). What can we learn from the role of coal in the Industrial Revolution? Obtido em 3 de Maio de 2023, de Economics Observatory: <https://www.economicsobservatory.com/what-can-we-learn-from-the-role-of-coal-in-the-industrial-revolution>
- U.S. Energy Information Administration. (2022). Leaded gasoline was gradually taken off the U.S. market. Obtido de eia: <https://www.eia.gov/energyexplained/gasoline/gasoline-and-the-environment-leaded-gasoline.php>
- United Nations. (2015). The Paris Agreement. Obtido em 27 de Setembro de 2024, de United Nations: <https://www.un.org/en/climatechange/paris-agreement>
- United Nations. (2022). United Nations. Obtido em 27 de Setembro de 2024, de Five Key Takeaways from COP27: <https://unfccc.int/process-and-meetings/conferences/sharm-el-sheikh-climate-change-conference-november-2022/five-key-takeaways-from-cop27>
- Vats, B., Kannan, S., Sundararajan, M., Kumar, b. M., & Drew, M. G. (19 de Maio de 2015). Synthesis, structural and theoretical studies of dithiodiglycolamide compounds of palladium(II). *Dalton Transactions*, 44, 11867-11876. doi:<https://doi.org/10.1039/C4DT03814B>

## Referências Bibliográficas

---

- Weeks, M. E. (1956). The Platinum Metals. Em M. E. Weeks, *Discovery Of The Element* (pp. 407-453). *Journal Of Chemical Education*. Obtido em 27 de Setembro de 2024, de <https://archive.org/details/discoveryoftheel002045mbp/page/406/mode/2up>
- World Meteorological Organization. (2022). Greenhouse gases. Obtido em 1 de Maio de 2023, de World Meteorological Organization: <https://public.wmo.int/en/our-mandate/focus-areas/environment/greenhouse-gases>
- Yakoumis, I., Moschovi, A., Panou, M., & Paniais, D. (22 de Abril de 2020). Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6, 259-268. doi:<https://doi.org/10.1007/s40831-020-00272-9>
- Yamada, M., Gandhi, M. R., Kunda, U. M., & Hamada, F. (23 de Abril de 2016). Thiocalixarenes: emergent supramolecules in crystal engineering and molecular recognition. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 85, 1-18. doi:<https://link.springer.com/article/10.1007/s10847-016-0616-1>
- Zanjani, A., & Baghalha, M. (Junho de 2009). Factors affecting platinum extraction from used reforming catalysts in iodine solutions at temperatures up to 95 °C. *Hydrometallurgy*, 97, 119-125. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.001>



---

# Anexos

---



## 7. Anexos

## Anexo I –

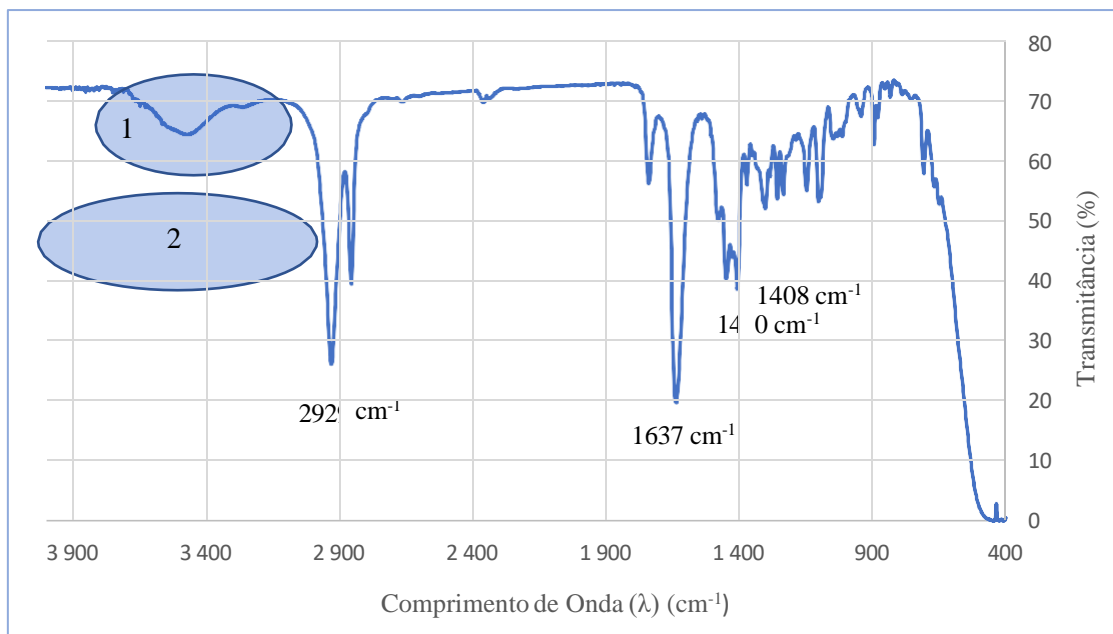


Figura 7.1 – Espectro FTIR da amostra DMDCHTDPA 1 (células de NaCl).

**Nota:** a região 1 corresponde ao *overtone* da ligação C=O e a região 2 ao intervalo das elongações N-H das amidas (3500-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) (igual para os restantes espectros FTIR).

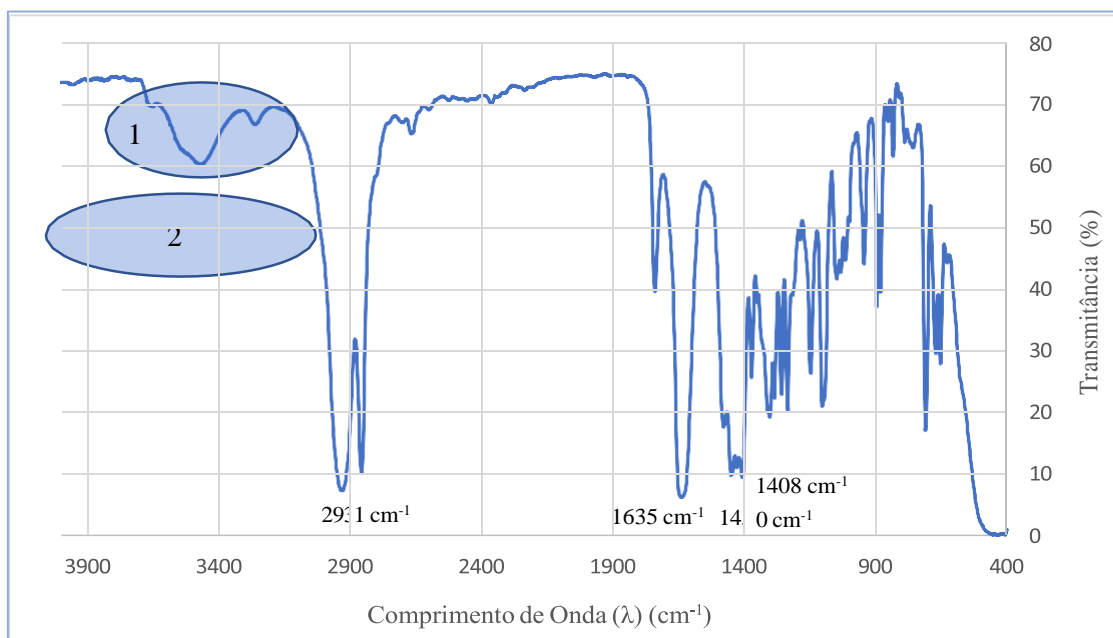


Figura 7.2 - Espectro FTIR da amostra DMDCHTDPA 2 (células de NaCl).

**Nota:** o perfil de absorção é similar ao da Figura 38 e a maior intensidade das bandas pode estar associada à concentração da amostra.

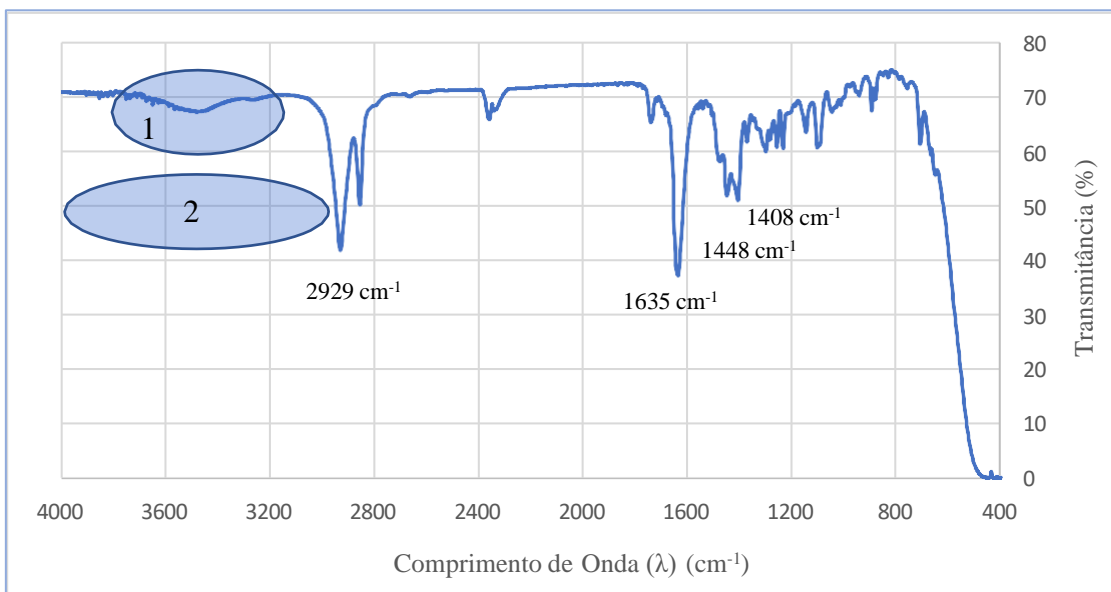


Figura 7.3 - Espectro FTIR da amostra *Di-Sulfide* (células de NaCl).

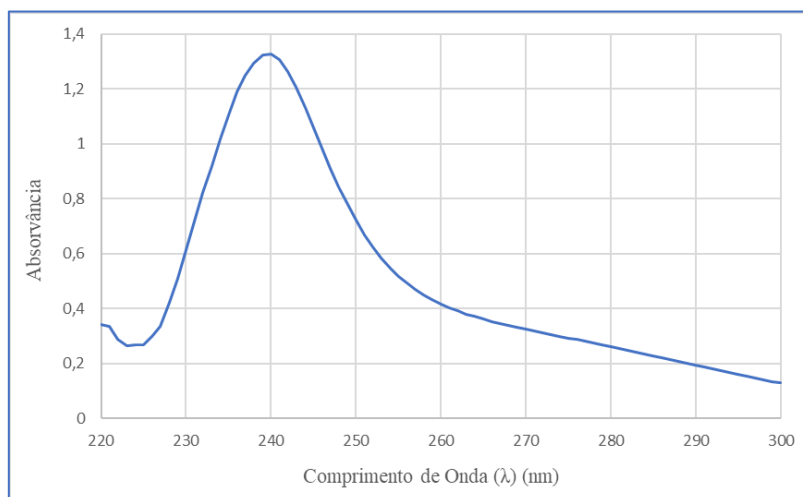


Figura 7.4 – Espectro UV-Vis da amostra de DMDCHTDPA 2 em tolueno (células de quartzo).

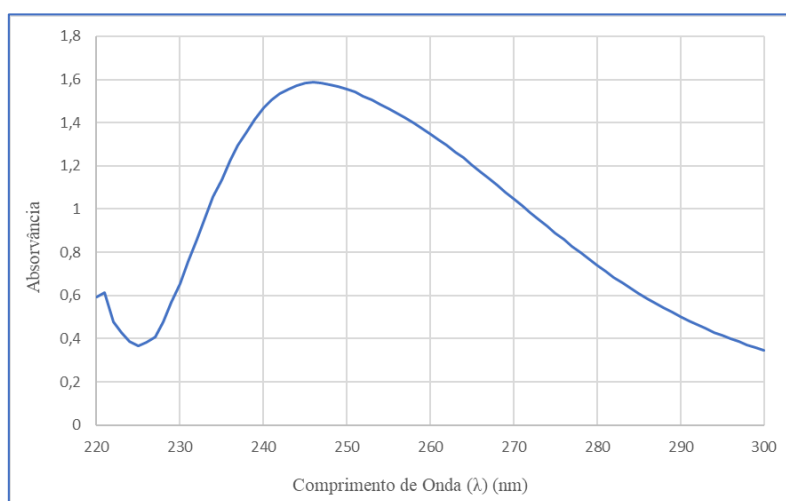


Figura 7.5 – Espectro UV-Vis da amostra de *Di-Sulfide* em tolueno (células de quartzo).

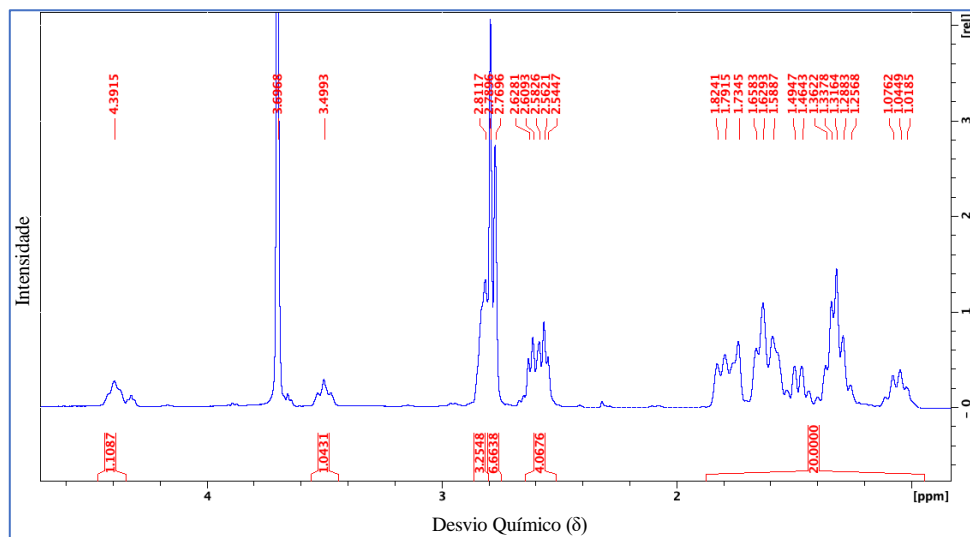


Figura 7.6 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN da amostra DMDCHTDPA 1 ( $\text{CDCl}_3$ , TMS como referência).

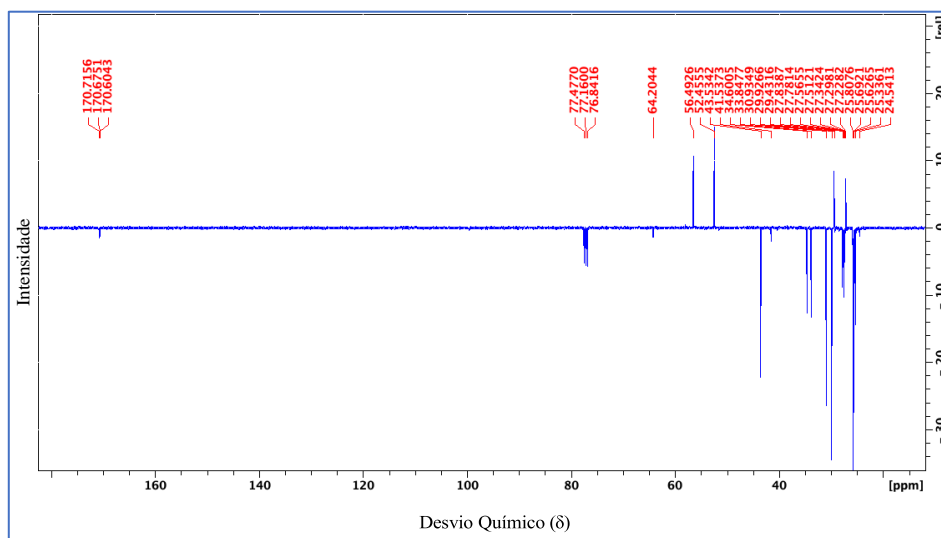


Figura 7.7 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da amostra DMDCHTDPA 1 ( $\text{CDCl}_3$ , TMS como referência).

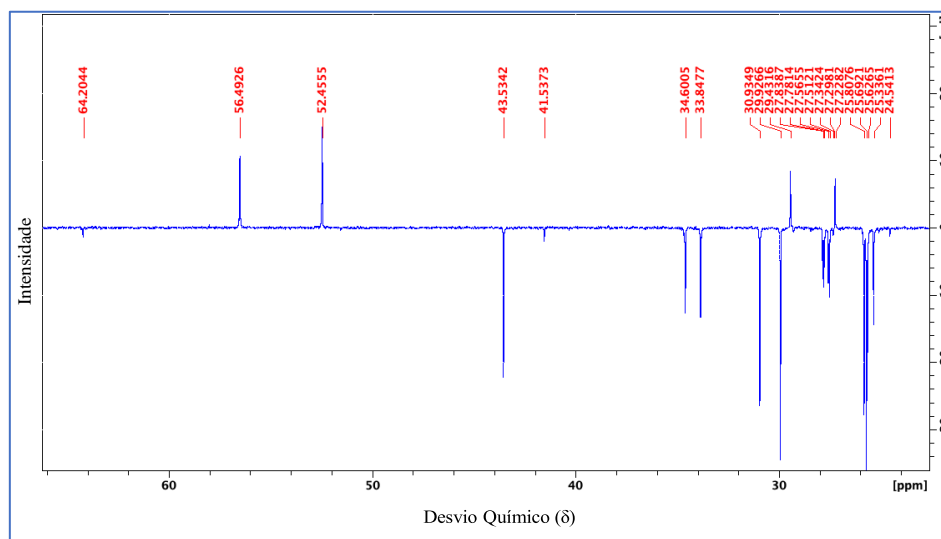


Figura 7.8 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da amostra DMDCHTDPA 1 (intervalo  $\delta$  aproximado).

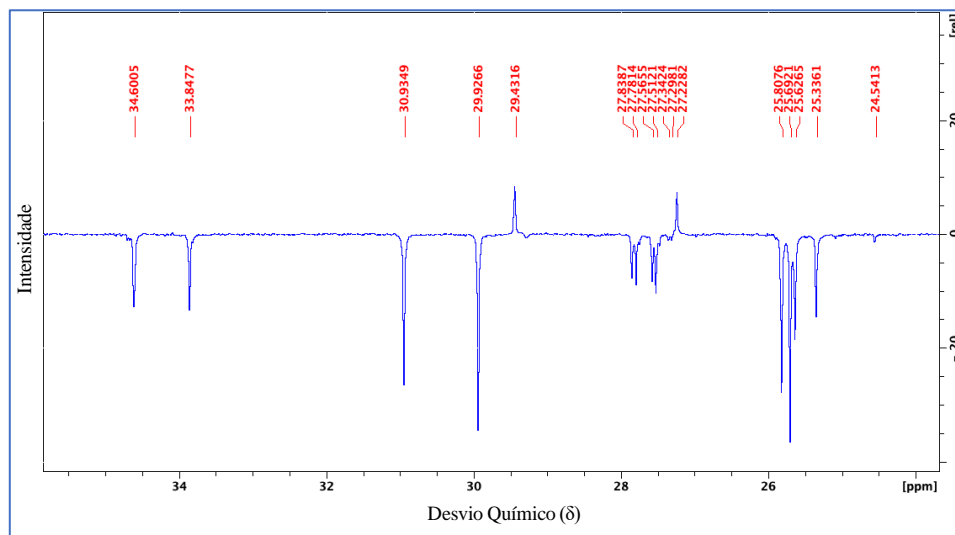


Figura 7.9 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da amostra DMDCHTDPA 1 (intervalo  $\delta$  mais aproximado).

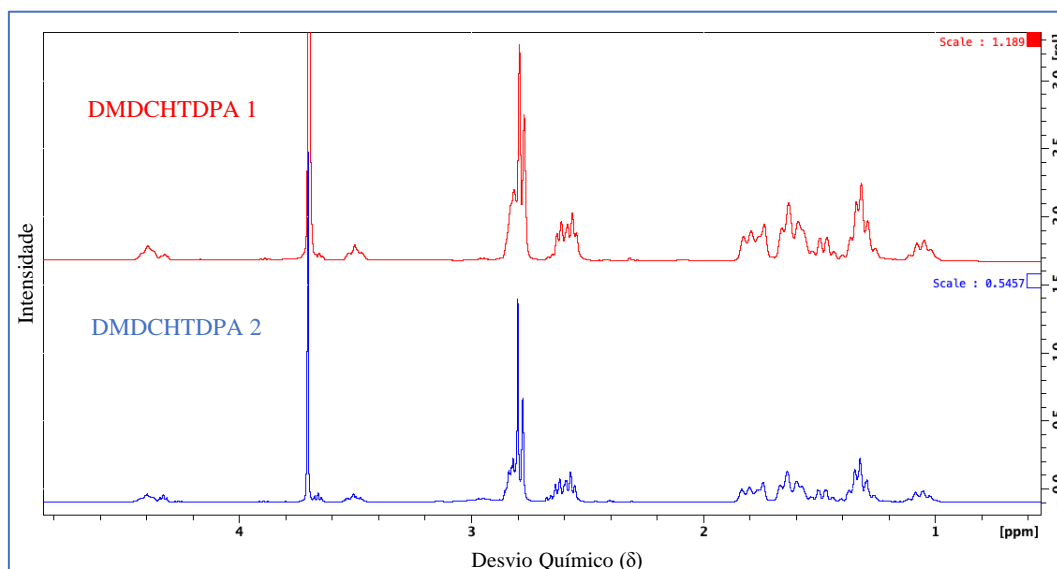


Figura 7.10 - Comparação entre espectros de  $^1\text{H}$  RMN das amostras de DMDCHTDPA.

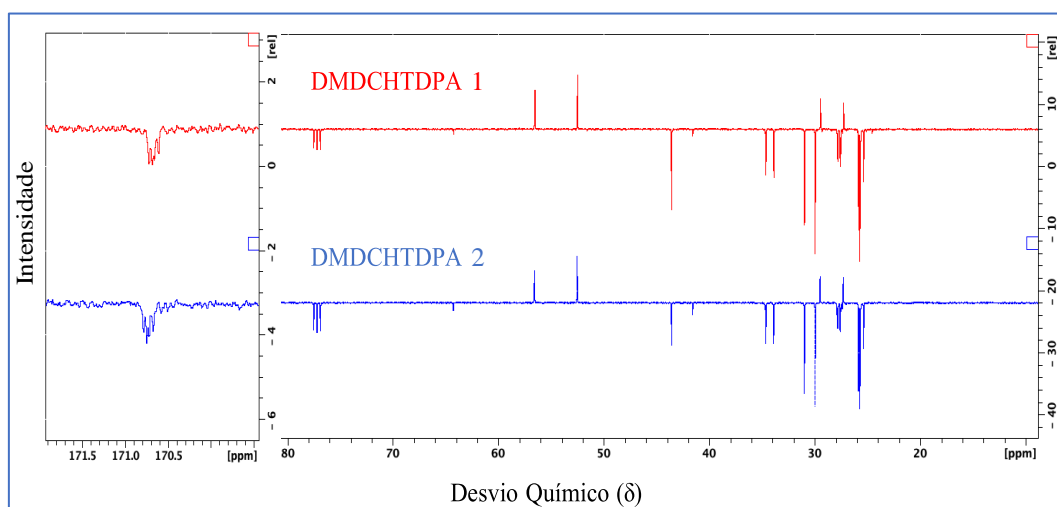


Figura 7.11 - Comparação entre espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN das amostras de DMDCHTDPA.

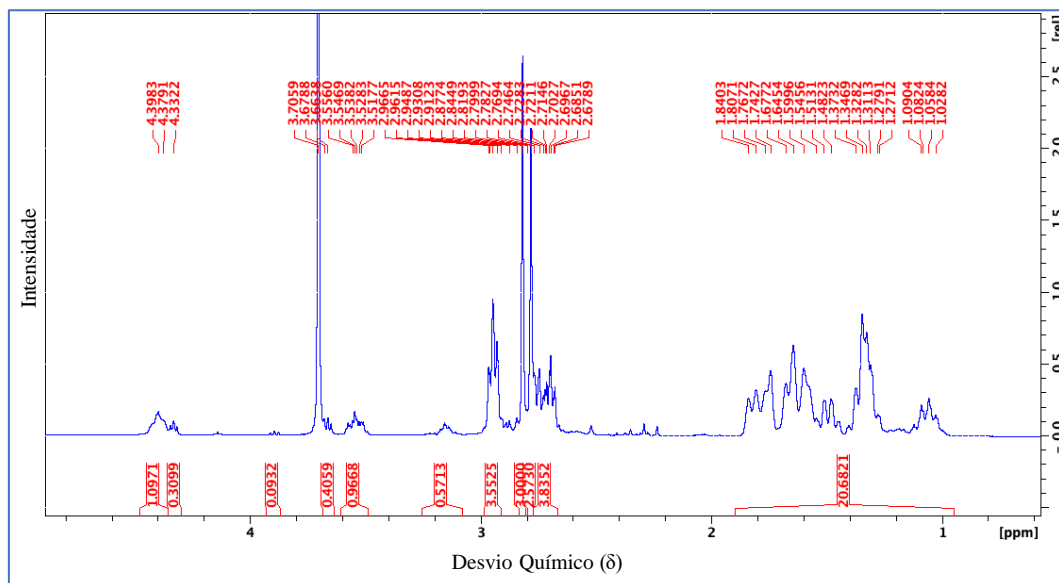


Figura 7.12 - Espectro de <sup>1</sup>H RMN da amostra *Di-Sulfide* (CDCl<sub>3</sub>, TMS como referência).

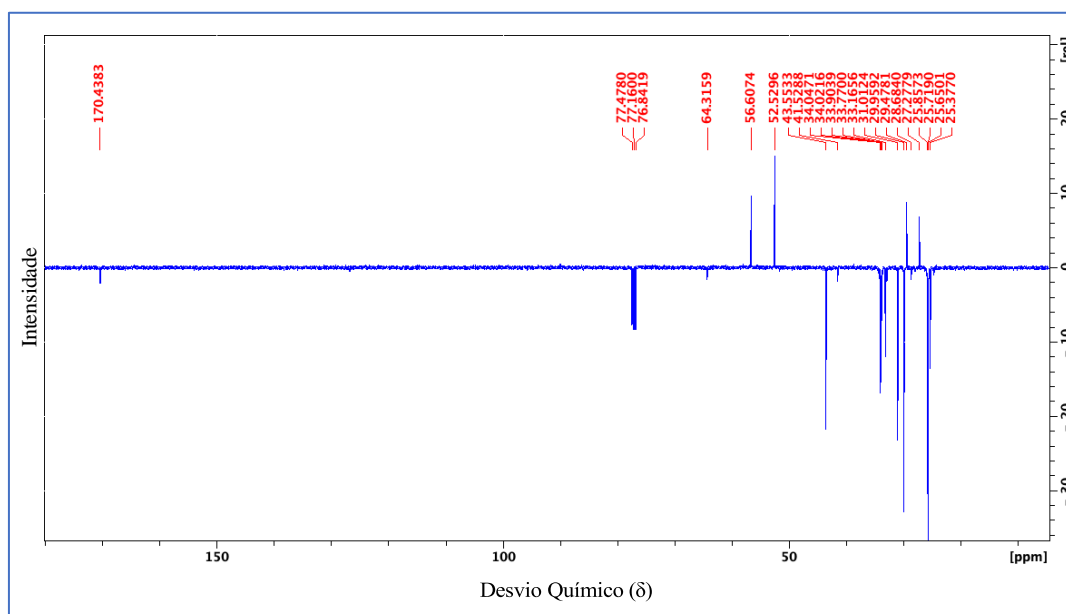


Figura 7.13 - Espectro de <sup>13</sup>C RMN da amostra *Di-Sulfide* (CDCl<sub>3</sub>, TMS como referência).

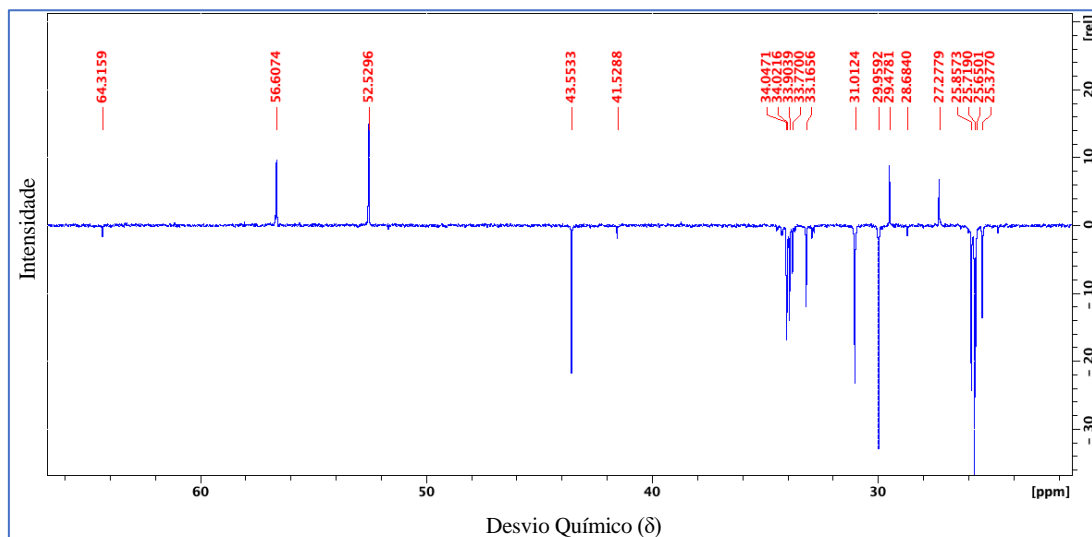


Figura 7.14 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da amostra *Di-Sulfide* (intervalo  $\delta$  aproximado).

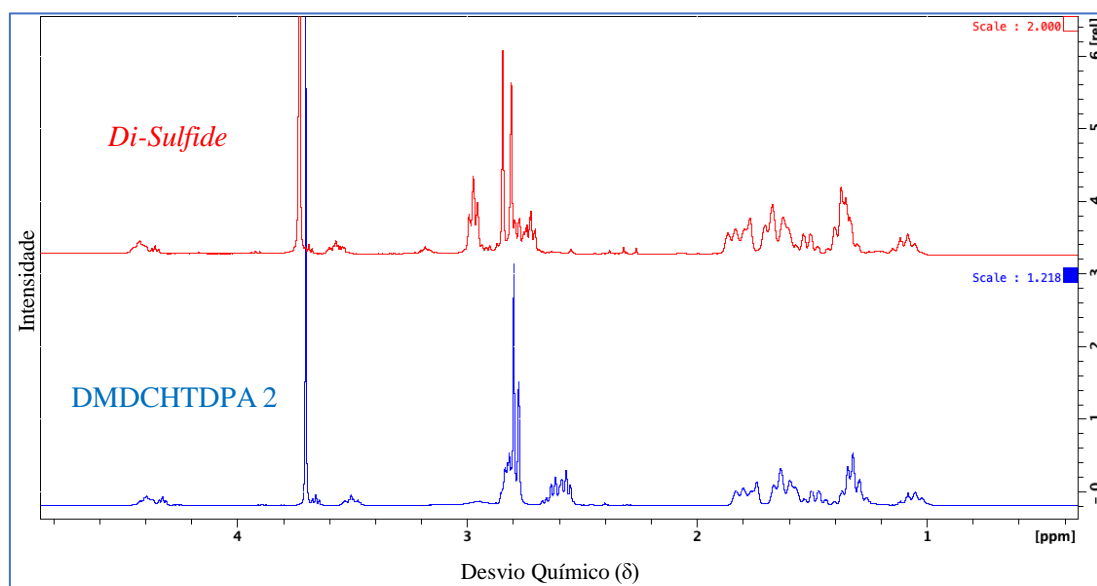


Figura 7.15 - Comparação entre espectros de  $^1\text{H}$  RMN das amostras de *Di-Sulfide* e DMDCHTDPA 2.

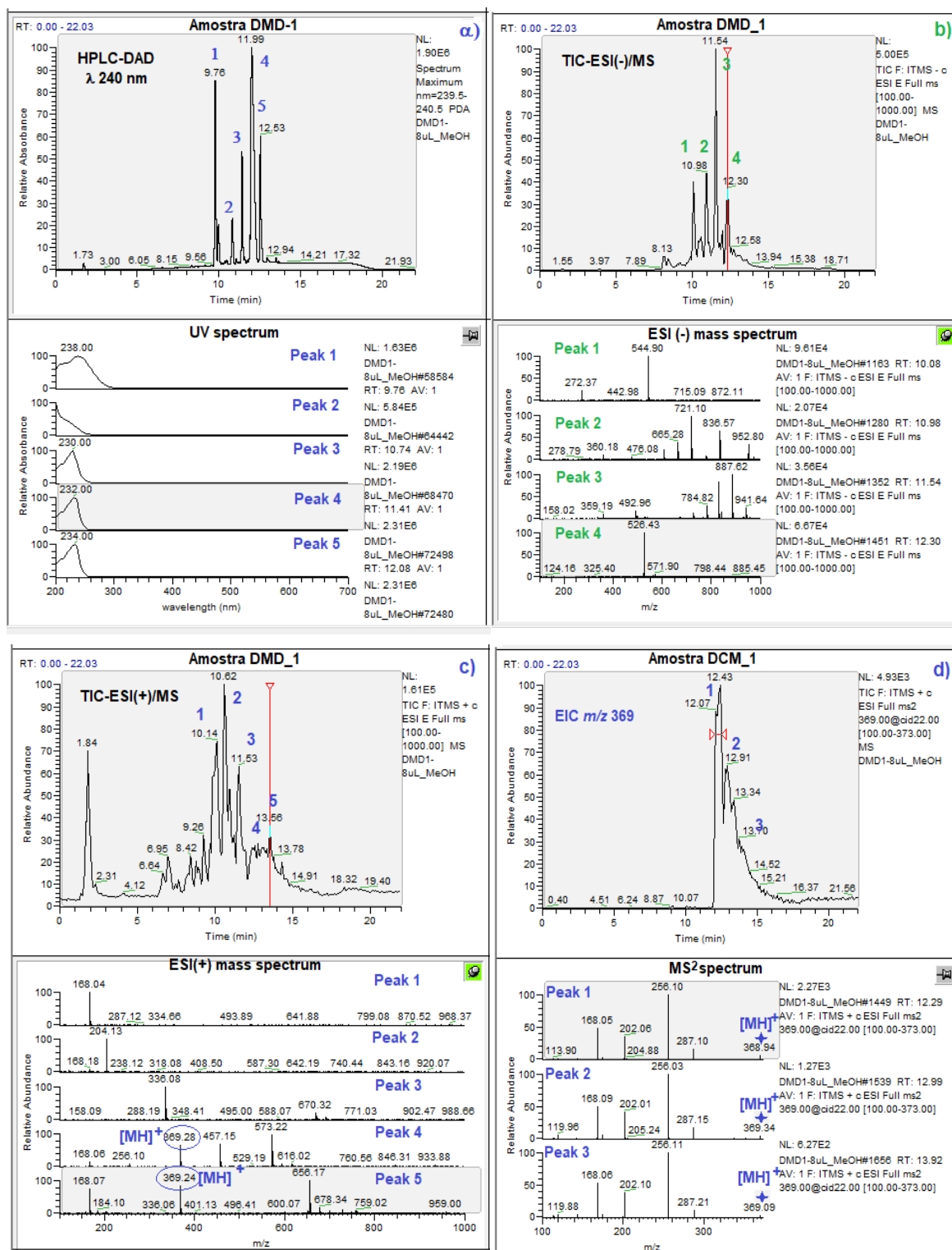


Figura 7.16 – Espectros LC-DAD-MS da amostra DMDCHTDPa 1, sendo: (a) cromatograma DAD traçado a  $\lambda=240$  nm e espectros de UV dos picos maioritários; cromatograma iônico total no modo ESI(-) (b) e ESI(+) (c), e respectivos espectros de massa; (d) cromatograma iônico extraído para o íon precursor  $m/z$  369, e espectros de MS/MS correspondentes (*tandem*).

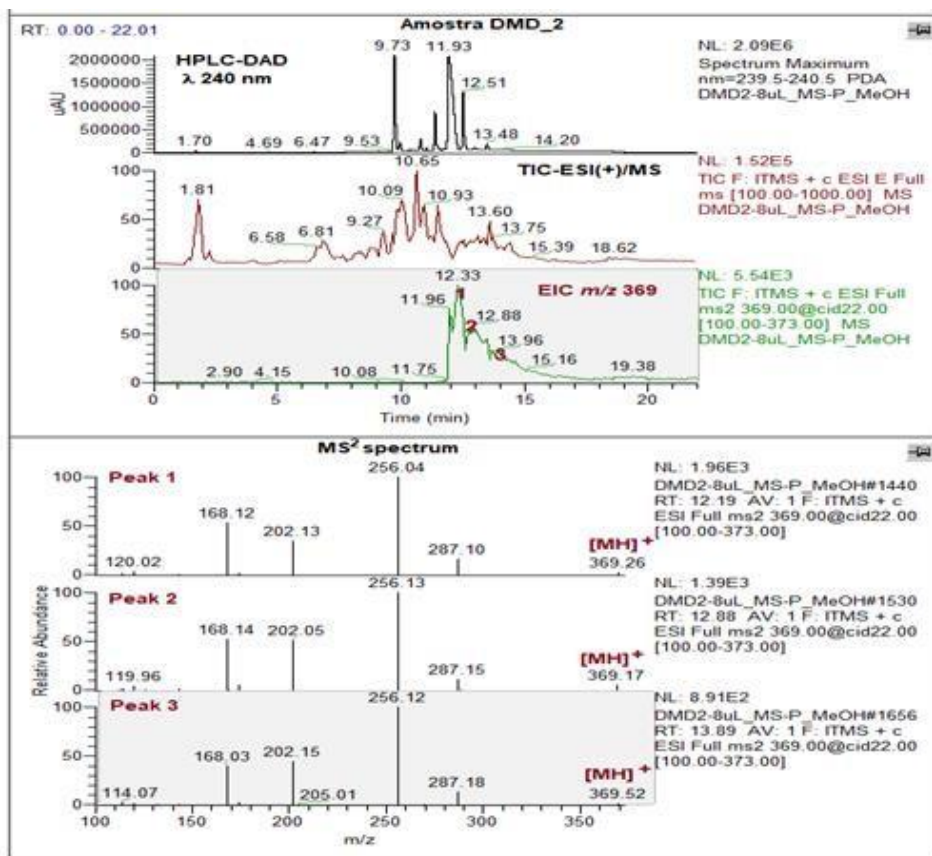


Figura 7.17 – Espectros LC-DAD-MS da amostra DMDCHTDPA 2, sendo: cromatograma DAD traçado a  $\lambda=240$  nm e cromatograma iônico total no modo ESI (+) (em cima); cromatograma iônico extraído para o ião precursor  $m/z$  369 e respectivos espectros MS/MS (em baixo).

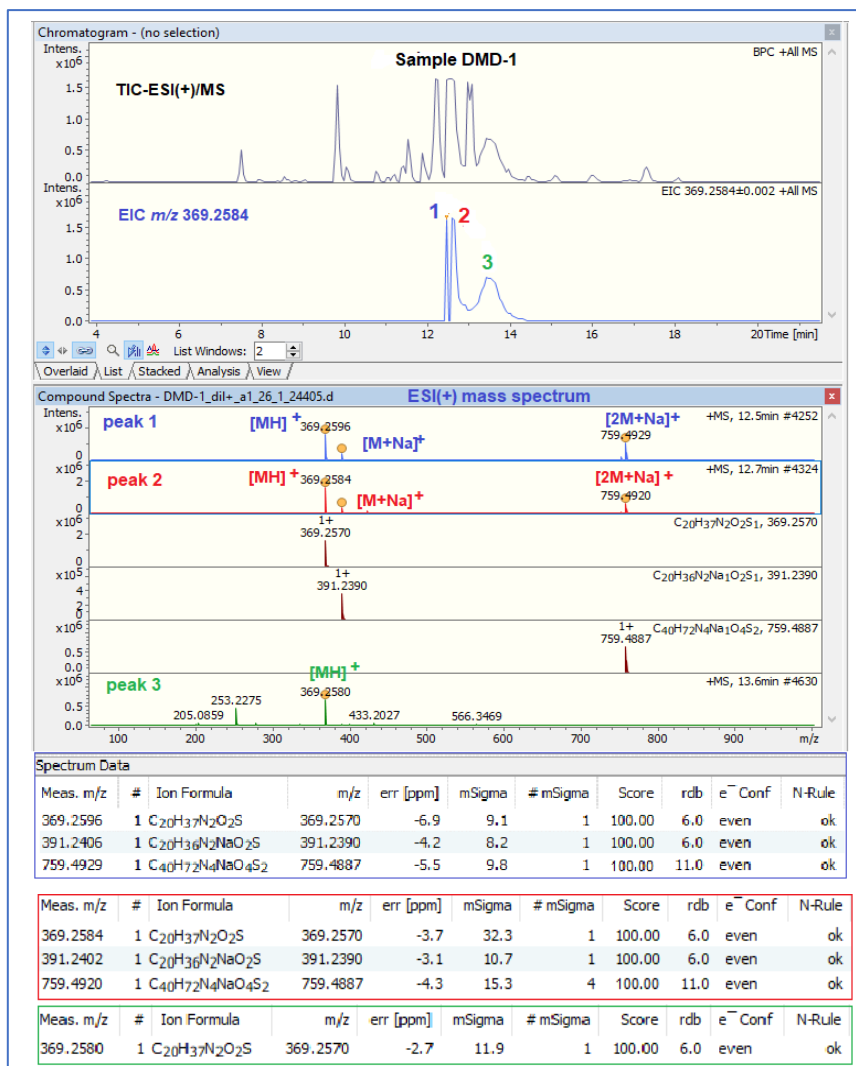


Figura 7.18 - Espectros LC-MS da amostra DMDCHTDPA 1, obtidos no modo ESI(+), por ordem: cromatograma iônico total e cromatograma iônico extraído para o íon precursor  $m/z$  369.2596; espectros de massa traçados no topo dos picos selecionados, seguido das tabelas resumindo as “accurate mass values” e respectivos parâmetros estatísticos para as espécies iônicas identificadas nos espectros.

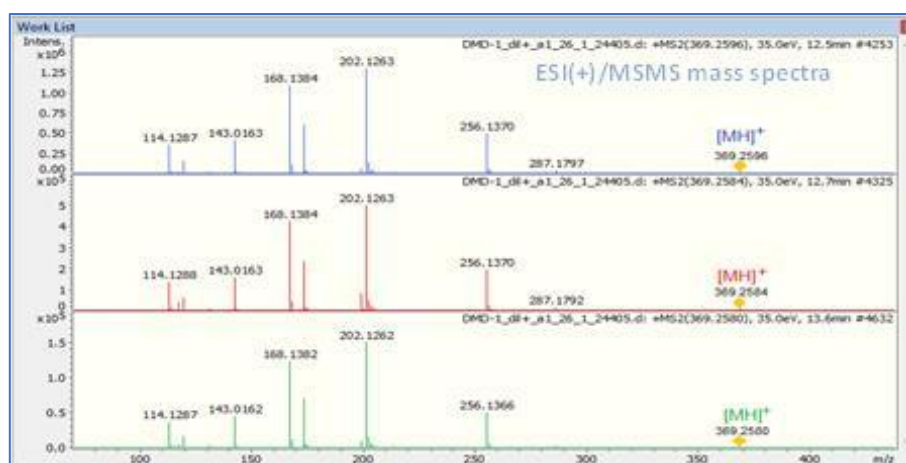


Figura 7.19 - Espectros LC-MS/MS para os 3 íões precursores  $m/z$  369.2596,  $m/z$  369.2584 e  $m/z$  369.2580, identificados após análise da amostra DMDCHTDPA 1 no modo ESI(+), que foram atribuídos a estruturas conformacionais idênticas da molécula protonada  $[C_{20}H_{37}N_2O_2S+H]^+$ .

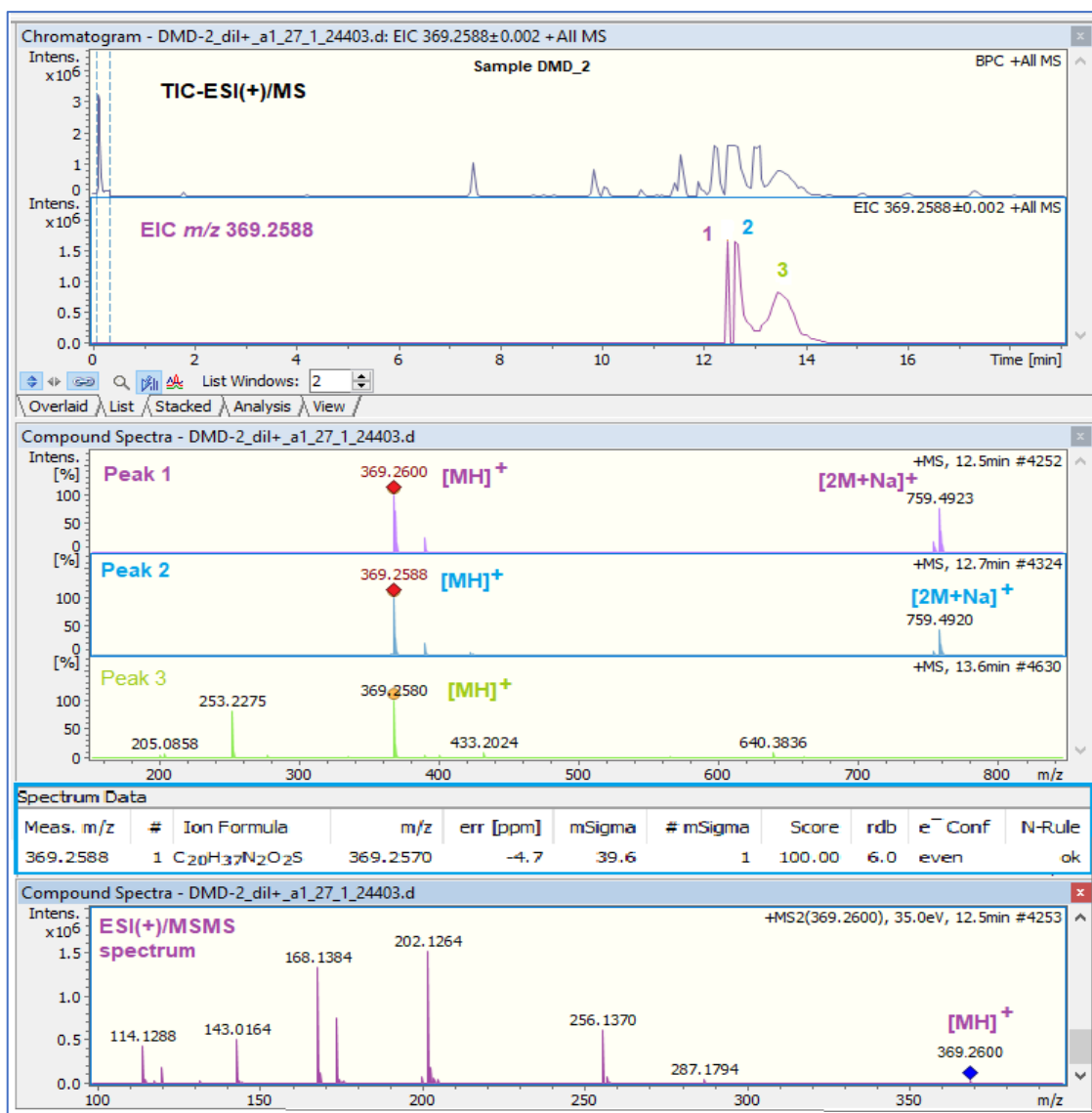


Figura 7.20 - Espectros LC-MS e MS/MS da amostra DMDCHTDPA 2, obtidos no modo ESI(+): cromatograma iônico total e cromatograma iônico extraído para o íon precursor  $m/z$  369.2596; espectros de massa traçados no topo dos picos selecionados, seguido do espectro de MS/MS para  $m/z$  369.2600 (pico 1), que foi atribuído à molécula protonada  $[C_{20}H_{36}N_2O_2S+H]^+$ .

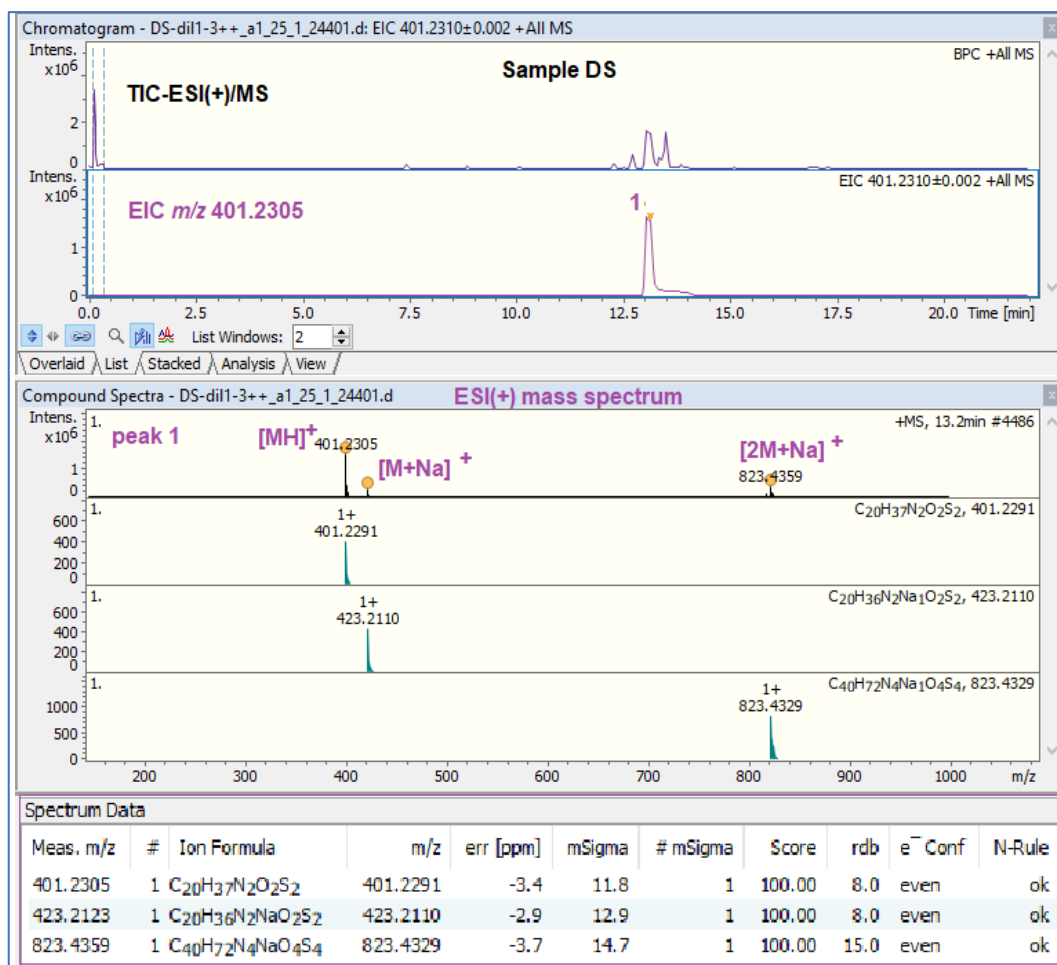


Figura 7.21 - Espectros LC-MS da amostra *Di-Sulfide*, obtidos no modo ESI(+), por ordem: cromatograma iônico total e cromatograma iônico extraído para o íon precursor  $m/z$  401.2297; espectro de massa traçado no topo do pico 1 apresenta 3 íões que foram atribuídos à molécula protonada  $[C_{20}H_{36}N_2O_2S_2+H]^+$  e respectivos aductos sodiados.

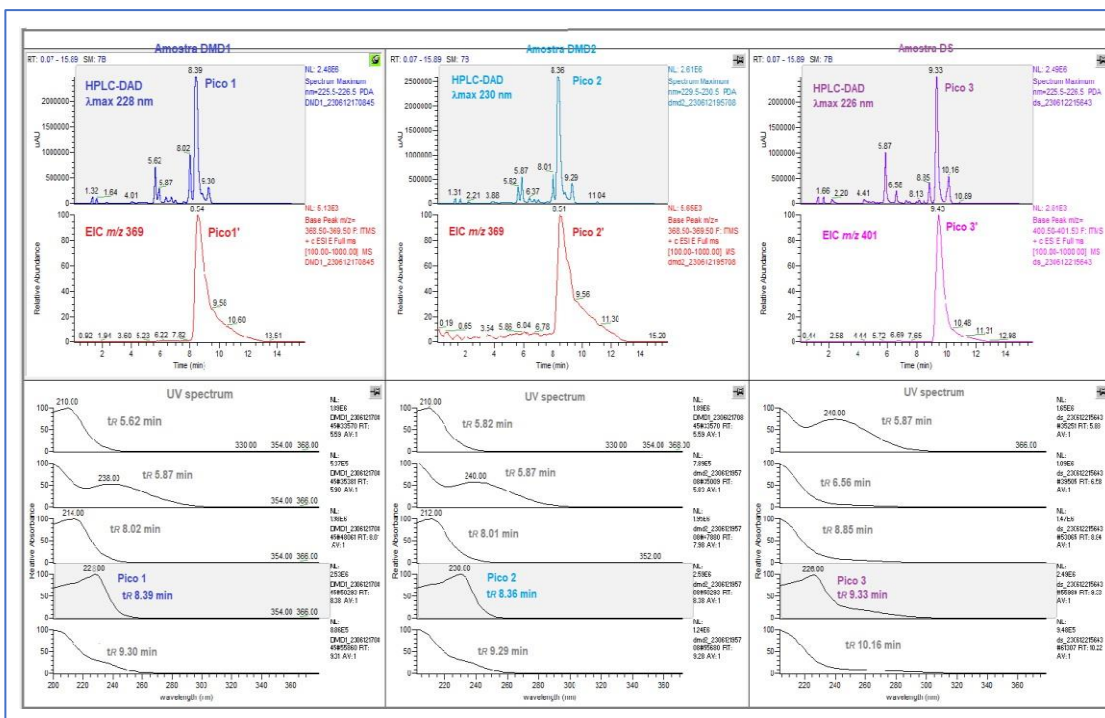


Figura 7.22 - Cromatogramas HPLC-DAD das amostras DMDCHTDPA 1 (esquerda), DMDCHTDPA 2 (centro) e *Di-Sulfide* (direita) traçados aos  $\lambda$  máximos dos picos 1 e 2 (moléculas de  $M=368 \text{ g mol}^{-1}$ ), e 3 (molécula de  $M=400 \text{ g mol}^{-1}$ ) (cromatogramas iônicos extraídos a  $m/z$  369 a vermelho, e a  $m/z$  401 a rosa).

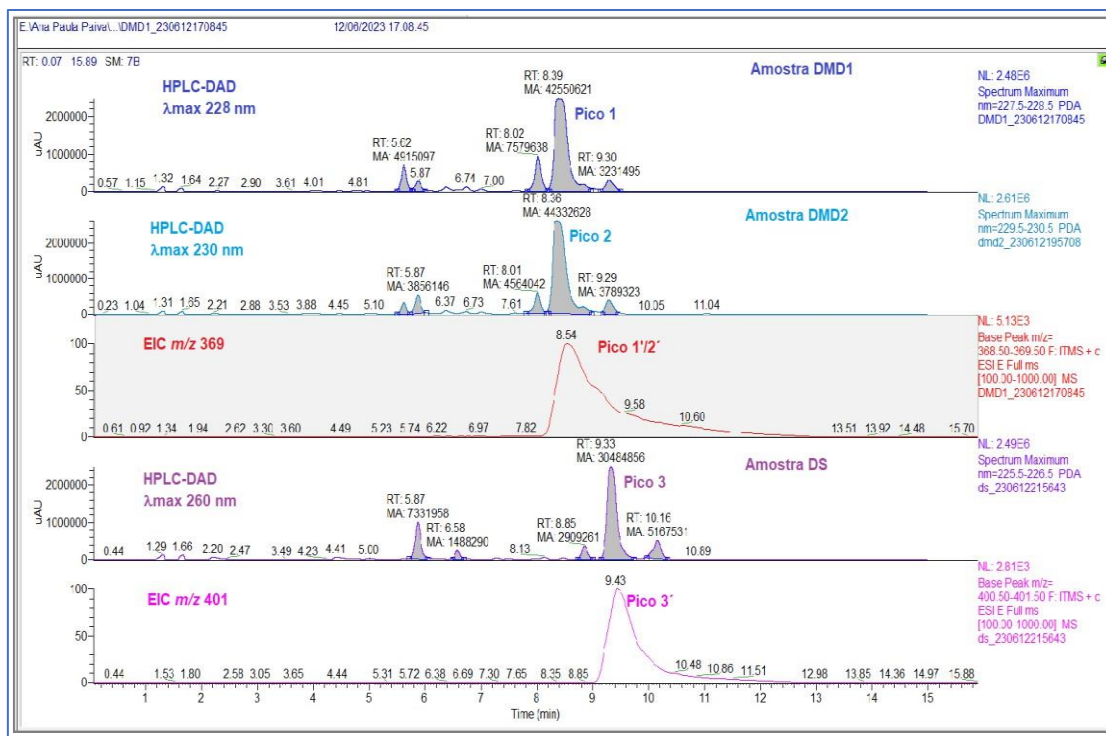


Figura 7.23 - Metodologia usada na determinação das áreas dos picos.

Tabela 7.1 – Determinação da área dos picos associados à amostra DMDCHTDPA 1 ( $\lambda=228$  nm); a negrito estão os resultados referentes ao pico 1 ( $m/z$  369), que se admitiu representar o composto; todas as soluções foram analisadas em quadruplicado de forma a minimizar os erros de análise.

	$t_r$ (min)	Área de Pico				Média	%
	5,6	3390491	3304288	3340503	3359743	3348756	6,72
	5,9	1536870	1534877	1571573	1532423	1543936	3,10
	6,4	546288	506150	572208	527390	538009	1,08
	6,7	605788	571214	598011	576267	587820	1,18
	8	5682320	5473403	5671957	5605484	5608291	11,26
	<b>8,4</b>	<b>36146660</b>	<b>36056374</b>	<b>36115556</b>	<b>35695893</b>	<b>36003621</b>	<b>72,29</b>
	9,3	2261479	2121965	2117143	2204375	2176241	4,37
Somatório ( $\Sigma$ )		-				49806673	100

Tabela 7.2 - Determinação da área dos picos associados à amostra DMDCHTDPA 2 ( $\lambda=230$  nm); a negrito estão os resultados referentes ao pico 2 ( $m/z$  369), que se admitiu representar o composto; todas as soluções foram analisadas em quadruplicado de forma a minimizar os erros de análise.

	$t_r$ (min)	Área de Pico				Média	%
	5,6	1721202	1715777	1768699	1766961	1743160	3,17
	5,9	3172308	3190726	3296336	3297423	3239198	5,88
	6,4	640540	625498	619080	626297	627854	1,14
	6,7	363266	328619	337898	331014	340199	0,62
	8	4288903	4270440	4202368	4280232	4260486	7,74
	<b>8,4</b>	<b>41577480</b>	<b>41761705</b>	<b>42340986</b>	<b>42163825</b>	<b>41960999</b>	<b>76,20</b>
	9,3	2901228	2853996	2965107	2846421	2891688	5,25
Somatório ( $\Sigma$ )		-				55063584	100

Tabela 7.3 - Determinação da área dos picos associados à amostra *Di-Sulfide* ( $\lambda=226$  nm); a negrito estão os resultados referentes ao pico 3 ( $m/z$  401), que se admitiu representar o composto; as soluções foram analisadas em quadruplicado de forma a minimizar os erros de análise.

	$t_r$ (min)	Área de Pico				Média	%
	5,9	7239380	7292858	7292858	7309625	7283680	15,43
	6,6	1432181	1441334	1539087	1456238	1467210	3,11
	8,9	2807801	3069626	2942324	2913792	2933386	6,22
	<b>9,3</b>	<b>30294639</b>	<b>30330983</b>	<b>30374742</b>	<b>30469492</b>	<b>30367464</b>	<b>64,35</b>
	10,2	5107304	5171221	5136772	5146856	5140538	10,89
Somatório ( $\Sigma$ )		-				47192278	100

## Anexo II –

**Extracção Líquido-Líquido (LLE)** – esta técnica permite a transferência de um soluto (M) entre fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, com base na sua distribuição preferencial para com os solventes que as constituem. No caso mais simples, a solução de alimentação (*feed* aquoso) é constituída por um solvente de transporte (*carrier*) onde está dissolvido M. Este *feed* é contactado com um outro solvente orgânico que, por norma, deverá apresentar maior afinidade para M do que o *carrier* da fase aquosa para que a extracção tenha sucesso. Atingido o equilíbrio, a fase orgânica carregada com M é chamada de extrato, e a fase aquosa designada de refinado.

De modo a alcançar um contacto entre fases eficiente, é essencial estabelecer-se uma elevada área interfacial que maximize as interacções químicas entre as moléculas de M dissolvidas no *carrier* e as moléculas do solvente orgânico. Neste trabalho, o contacto entre fases foi conduzido em *erlenmeyers*, sob agitação magnética constante, e a separação de fases após equilíbrio realizou-se em ampolas de decantação. Na Figura 7.24 está ilustrado o sistema genérico de LLE, no qual as interacções entre moléculas são promovidas por agitação manual.

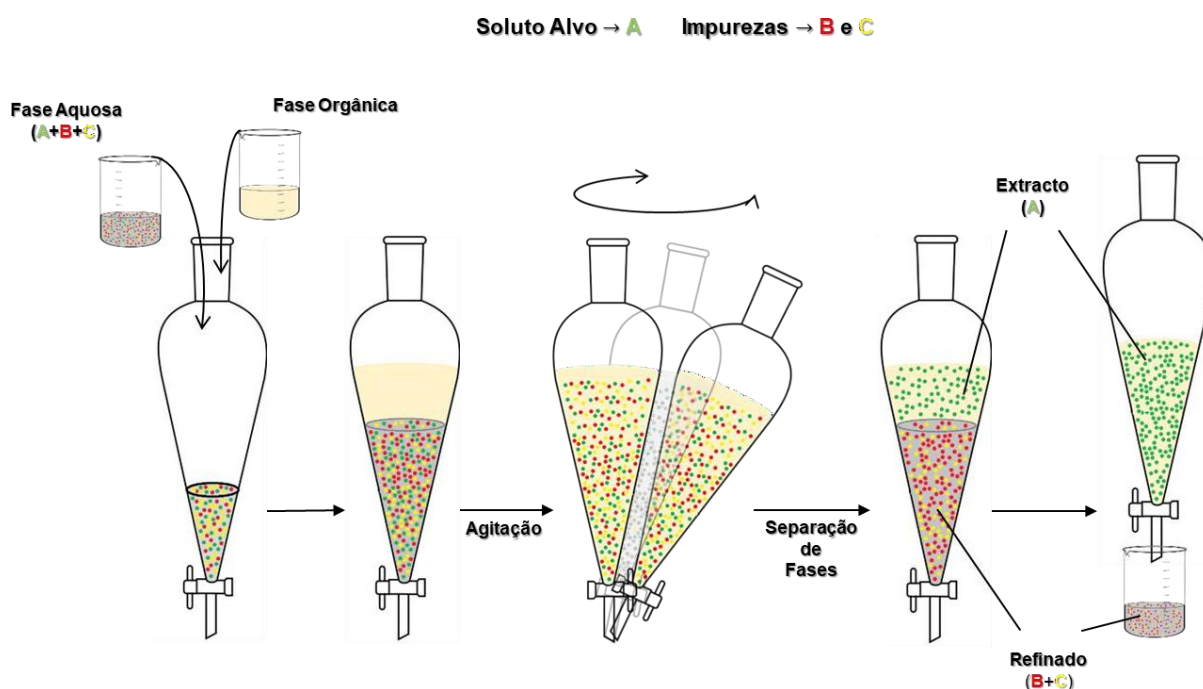


Figura 7.24 - Sistema simples de extracção líquido-líquido (LLE), no qual o soluto alvo é isolado com sucesso. Ilustração própria.

A fase orgânica contribui directamente para a eficiência da extracção. A utilização de solventes orgânicos puros não é, por vezes, suficiente para que a extracção aconteça, pelo que é recorrente diluírem-se ou dissolverem-se, se forem sólidos, agentes de complexação (extractantes) no solvente orgânico (ou misturas) (diluente), de forma a aumentar a afinidade da fase orgânica para com M. O desenvolvimento de esquemas de extracção deve, portanto, considerar as propriedades físicas e químicas da fase orgânica (difícil quando esta não é constituída apenas pelo solvente puro), e dos restantes constituintes do sistema (soluto e *carrier*). Entre as propriedades da fase orgânica a avaliar, destacam-se:

- **Afinidade** – a fase orgânica deve exibir alta afinidade para o soluto alvo, viabilizando a realização de extracções com baixas razões de volume solvente/*feed*; este parâmetro é quantificado com base no coeficiente de distribuição (*D*), apresentado no Anexo III;
- **Selectividade** – quanto mais selectiva for a fase orgânica para com o soluto alvo, menor é o número de etapas no sistema de extracção necessárias para que o soluto seja isolado, especialmente quando o *feed* aquoso é constituído por múltiplas espécies.

Devem ainda ser consideradas a viscosidade, a densidade e a capacidade de regeneração da fase orgânica, assim como a sua estabilidade térmica e química, toxicidade, acessibilidade e custo. A diferença entre as densidades do extracto e refinado deve ser suficientemente grande para facilitar a separação de fases por acção da gravidade. A fase orgânica deve ser estável para ter a capacidade de se regenerar, o que contribui positivamente para a eficiência e redução do custo do processo. Quanto ao diluente, devem priorizar-se alternativas menos tóxicas, não corrosivas, que sejam compatíveis tanto no trabalho em laboratório quanto à escala industrial.

## Anexo III –

**Coefficiente de Distribuição ( $D$ )** – permite aferir a afinidade de um soluto ( $M$ ) para com uma fase orgânica (org) ou aquosa (aq) e é determinado pelo quociente entre a concentração total de  $M$  em cada uma destas fases, alcançado o equilíbrio – Equação (7.1). A solubilidade de  $M$  na fase orgânica é tanto maior quanto mais elevado for o valor de  $D$ . Inversamente, quanto menor o valor de  $D$ , maior é a afinidade de  $M$  para a fase aquosa.

$$D = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} \quad (7.1)$$

O cálculo da  $[M]$  total assume o soluto em todas as suas formas. Em casos particulares nos quais existe formação de precipitados (contendo  $M$ ) no equilíbrio que, devido à sua natureza, não se dissolvem em fase, os valores de  $D$  reportados não são os mais fidedignos, como se constatou em diversos pontos ao longo deste trabalho.

**Percentagem de Extração (%E)** – avalia a capacidade de um solvente em extrair, isto é, em transferir um soluto ( $M$ ) de uma fase aquosa para uma outra fase orgânica – Equação (7.2).

$$\%E = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq.i}}} \times \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} \times 100 \quad (7.2)$$

na qual  $[M]_{\text{org}}$  e  $V_{\text{org}}$  representam a concentração de  $M$  na fase orgânica e o respectivo volume de fase, no equilíbrio;  $[M]_{\text{aq.i}}$  representa a concentração de  $M$  na fase aquosa inicial, isto é, antes da extração, e  $V_{\text{aq}}$  o volume de fase aquosa, no equilíbrio. Neste trabalho, a abordagem escolhida envolveu a utilização de razões entre fases (A/O) unitárias.

Relacionando os parâmetros  $D$  e %E vem que:

$$\%E = \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{aq.i}}}{V_{\text{org}}}} \quad (7.3)$$

Como  $(A/O) = \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} = 1$ , simplifica-se:

$$\%E = \frac{100D}{D+1} \quad (7.4)$$

a partir da qual se pode concluir que o processo de extração de  $M$  é tanto mais eficiente quanto maior o valor de %E e, por conseguinte, o valor de  $D$ .

**Percentagem de Reextração (%RE)** – avalia a capacidade de um solvente aquoso, denominado de agente de reextração, em transferir um soluto ( $M$ ) de uma fase orgânica para uma nova fase aquosa – Equação (7.5).

$$\%RE = \frac{[M]_{\text{aq}}}{[M]_{\text{org.i}}} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \times 100 \quad (7.5)$$

na qual  $[M]_{\text{aq}}$  e  $V_{\text{aq}}$  representam a concentração de  $M$  na fase aquosa e o respectivo volume de fase, no

equilíbrio;  $[M]_{\text{org},i}$  representa a concentração de M na fase orgânica inicial, isto é, após extração, e  $V_{\text{org}}$  o volume de fase orgânica, no equilíbrio (após reextração).

**Percentagem de Lavagem (%L)** – avalia a capacidade de um solvente aquoso em transferir um soluto (M) de uma fase orgânica para uma nova fase aquosa. As lavagens, ao contrário das reextracções, são empregues para remover solutos específicos (impurezas) da fase orgânica, e não o soluto alvo M. A metodologia empregue para o cálculo da %L é idêntica à usada para a %RE.

## Anexo IV –

Tabela 7.4 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - valores dos *D*, %E e razões estequiométricas entre extractante e metal a extrair, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de [HCl] variada, com soluções orgânicas de 0,02M DMDCHTDPA (A) e 0,02M *Di-Sulfide* (B1 e B2) em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Concentração (mg/L)			<i>D</i>	% E (%)	[Ext*] /[Pd(II)] (teórico)	[Ext*] /[Pd(II)] (real)
		F.A.I	F.A.E	F.O.E				
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,02M DMDCHTDPA (A)	1	48,51	0,30	48,22	162,33	99,39	42,55	35,10
	3	36,63	0,30	36,34	122,33	99,19		46,48
	5	44,55	0,59	43,96	74,00	98,67		38,22
	6	45,54	1,88	43,66	23,21	95,87		37,39
	8	45,54	18,81	26,73	1,42	58,70		37,39
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,02M <i>Di-Sulfide</i> (B1)	1	48,51	9,90	38,61	3,90	79,59		28,52
	3	36,63	22,77	13,86	0,61	37,84		37,76
	5	44,55	32,67	11,88	0,36	26,67		31,05
	6	45,54	29,70	15,84	0,53	34,78		30,38
	8	45,54	9,90	35,64	3,60	78,26		30,38
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,02M <i>Di-Sulfide</i> (B2)	1	46,73	7,48	39,25	5,25	84,00		29,61
	3	41,12	18,69	22,43	1,20	54,55		33,64
	5	42,99	36,45	6,54	0,18	15,22		32,18
	6	44,86	37,38	7,48	0,20	16,67		30,84
	8	44,86	28,97	15,89	0,55	35,42		30,84

**Nota:** as siglas F.A.I (fase aquosa inicial), F.A.E (fase aquosa após extracção) e F.O.E (fase orgânica após extracção) foram usadas em tabelas referentes a ensaios de extracção; \*Ext- extractante (igual para restantes tabelas).

Tabela 7.5 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - valores das %RE e razões estequiométricas entre agente e metal a reextrair, obtidas após contacto de fases orgânicas DMDCHTDPA carregadas em Pd(II) com solução de 0,1M tioureia em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Concentração (mg/L)			% RE (%)	[Tio*] /[Pd(II)] (teórico)	[Tio*] /[Pd(II)] (real)
		F.O.I	F.A.R	F.O.R			
Sol. Tioureia 0,1M em 1M HCl + 0,02M DMDCHTDPA Carregado (A)	1	48,20	59,22	-11,02	122,87	212,77	220,79
	3	36,30	58,25	-21,95	160,48		293,17
	5	44,00	63,11	-19,11	143,42		241,86
	6	43,70	50,49	-6,79	115,53		243,52
	8	26,70	11,65	15,05	43,63		398,58

**Nota:** as siglas F.O.I (fase orgânica inicial), F.A.R (fase aquosa após reextracção) e F.O.R (fase orgânica após reextracção) foram usadas em tabelas referentes a ensaios de reextracção e lavagem; \*Tio – tioureia (igual para restantes tabelas).



Figura 7.25 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - separação de fases na ampola após extração de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl (esquerda), 6M HCl (centro) e 8M HCl (direita), com solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

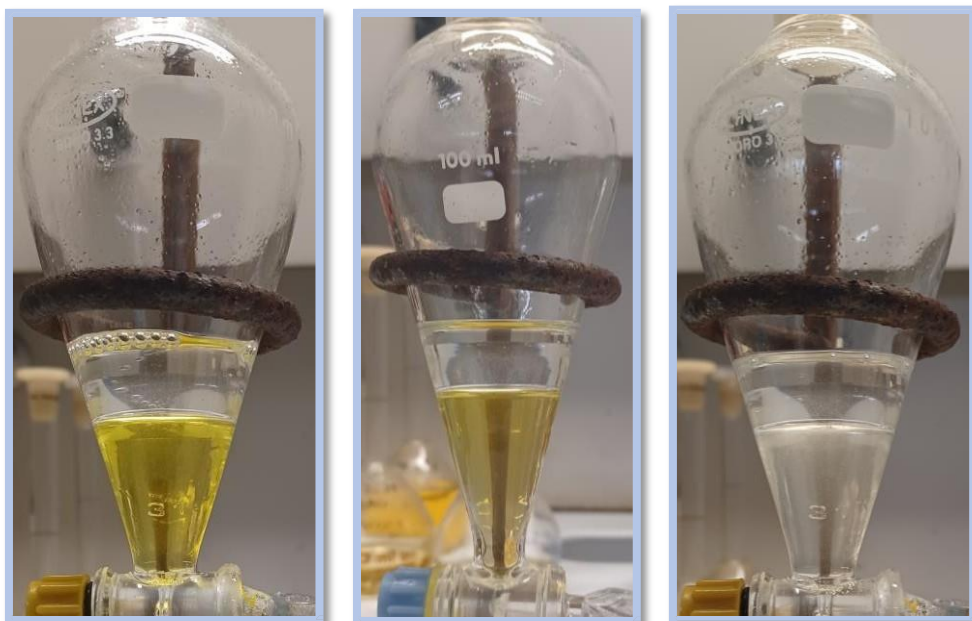


Figura 7.26 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - separação de fases na ampola após reextração de soluções orgânicas de DMDCHTDPA em tolueno provenientes da extração de Pd(II) em 1M HCl (esquerda), 6M HCl (centro) e 8M HCl (direita), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl, (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

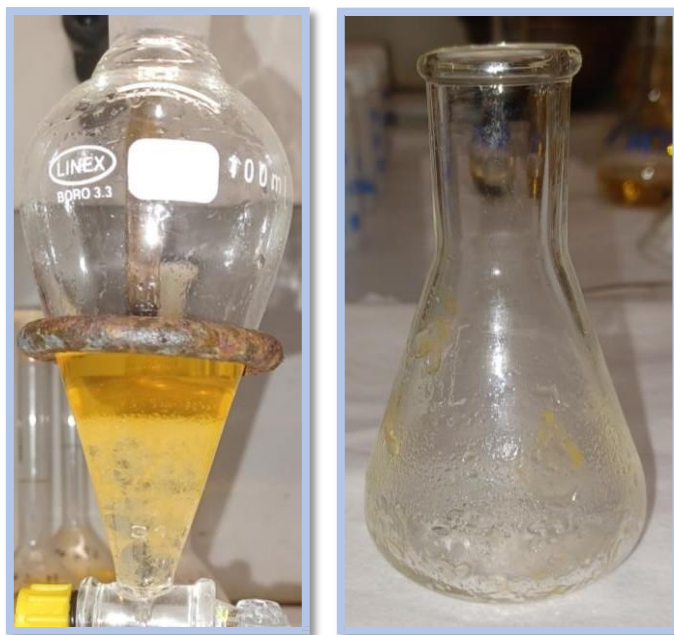


Figura 7.27 - Estudo da molaridade de HCl na fase aquosa - separação de fases na ampola (esquerda) e precipitado formado (direita), obtidos após extração de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl (B1) com solução orgânica 0,02M *Di-Sulfide* em tolueno (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Tabela 7.6 - Estudo da cinética da extração - valores de *D*, %E e razões estequiométricas extractante/metálico, conseguidos após extração de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com solução orgânica 0,02M DMDCHTDPA em tolueno, com diferentes tempos de contacto (700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Tempo (min)	Concentração (mg/L)			<i>D</i>	% E (%)	[DMD*] /[Pd(II)] (teórico)	[DMD*] /[Pd(II)] (real)
			F.A.I	F.A.E	F.O.E				
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,02M DMDCHTDPA	1	1	47,12	0,58	46,54	80,67	98,78	42,55	36,14
		5	50,96	0,87	50,10	57,89	98,30		33,41
		10	50,96	0,38	50,58	131,5	99,25		33,41
		15	50,96	0,77	50,19	65,25	98,49		33,41
		30	50,96	0,48	50,48	105,0	99,06		33,41
		60	57,69	0,87	56,83	65,67	98,50		29,51
	5	1	46,15	0,96	45,19	47,00	97,92		36,89
		5	51,92	1,06	50,87	48,09	97,96		32,79
		10	51,92	1,44	50,48	35,00	97,22		32,79
		15	51,92	0,67	51,25	76,14	98,70		32,79
		30	51,92	1,02	50,87	48,09	97,96		32,79
		60	58,65	1,731	56,92	32,89	97,05		29,03

\*DMD – DMDCHTDPA (igual para restantes tabelas).

Tabela 7.7 - Estudo da concentração de extractante - valores de  $D$ , %E e razões estequiométricas extractante/metal, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com soluções de DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	[HCl] (M)	[DMD] (teórico)	[DMD] (real)	Concentração (mg/L)			$D$	% E (%)	$\frac{[DMD]}{[Pd(II)]}$ (teórico)	$\frac{[DMD]}{[Pd(II)]}$ (real)
				F.A.I	F.A.E	F.O.E				
Sol. Pd(II) 50 mg/L + XM DMDCHTDPA	1	0,005	0,004	45,00	0,42	44,58	107,00	99,07	10,64	9,34
		0,010	0,008	45,00	0,33	44,67	134,00	99,26	21,28	18,67
		0,015	0,012	45,00	0,17	44,83	269,01	99,63	31,91	28,01
		0,020	0,016	41,67	0,25	41,42	165,67	99,40	42,55	40,33
		0,025	0,020	48,33	0,33	48,00	144,01	99,31	53,19	43,46
	5	0,005	0,004	44,17	1,583	42,58	26,89	96,42	10,64	9,51
		0,010	0,008	44,17	0,83	43,33	52,00	98,11	21,28	19,02
		0,015	0,012	44,17	0,83	43,33	52,00	98,11	31,91	28,53
		0,020	0,016	40,00	0,92	39,08	42,64	97,71	42,55	42,01
		0,025	0,020	50,00	0,67	49,33	74,00	98,67	53,19	42,01

Tabela 7.8 - Estudo da concentração de extractante - valores de  $D$ , %E e razões estequiométricas extractante/metal, conseguidos após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 3M HCl com soluções de Di-Sulfide em tolueno, de concentração variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	[HCl] (M)	[DS*] (teórico)	[DS*] (real)	Concentração (mg/L)			$D$	% E (%)	$\frac{[DS^*]}{[Pd(II)]}$ (teórico)	$\frac{[DS^*]}{[Pd(II)]}$ (real)
				F.A.I	F.A.E	F.O.E				
Sol. Pd(II) 50 mg/L + XM Di-Sulfide	1	0,05	0,03	48,33	2,50	45,83	18,33	94,83	106,38	74,17
		0,10	0,07	48,33	5,00	43,33	8,67	89,66	212,77	148,33
	3	0,05	0,03	58,33	5,83	52,50	9,00	90,00	106,38	61,45
		0,10	0,07	58,33	8,33	50,00	6,00	85,71	212,77	122,90

\*DS – Di-Sulfide (igual para restantes tabelas).



Figura 7.28 – Estudo de adição de modificadores ao Di-Sulfide – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com solução orgânica 0,05M Di-Sulfide em tolueno/decanol 5% (v/v) (esquerda) e tolueno/decanol 10% (v/v) (direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).



Figura 7.29 - Estudo de adição de modificadores ao *Di-Sulfide* – separação de fases na ampola após extração de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 3M HCl com solução orgânica 0,05M *Di-Sulfide* em tolueno/decanol 5% (v/v) (esquerda) e tolueno/decanol 10% (v/v) (direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

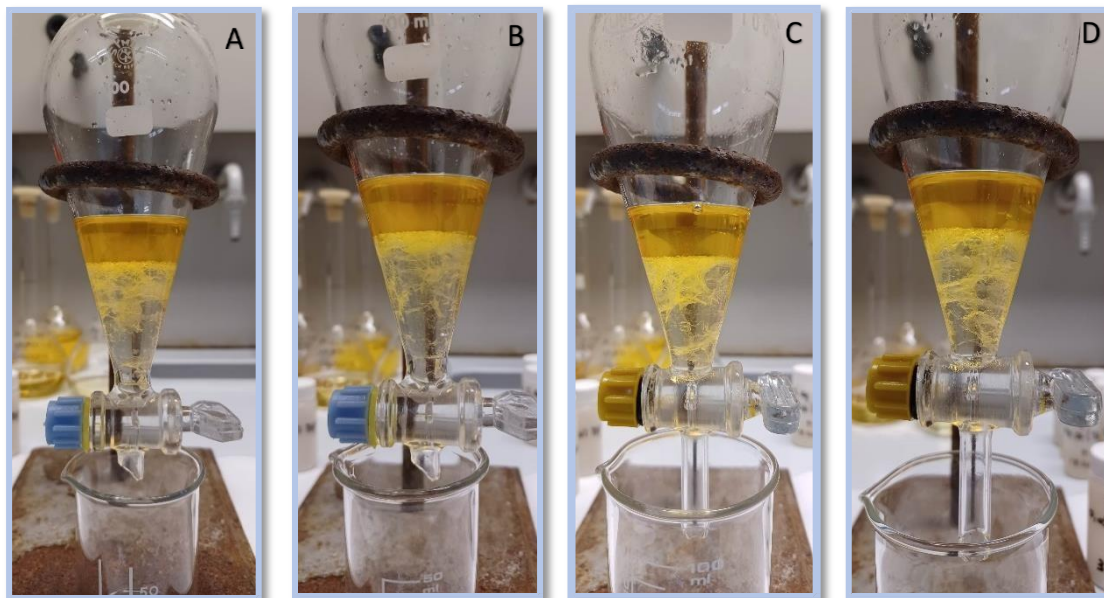


Figura 7.30 - Estudo de adição de modificadores ao *Di-Sulfide* – separação de fases na ampola após extração de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com solução 0,05M *Di-Sulfide* em tolueno/TBP 5% (v/v) (A) e tolueno/TBP 10% (v/v) (B), e em 3M HCl com 0,05M *Di-Sulfide* em tolueno/TBP 5% (v/v) (C) e tolueno/TBP 10% (v/v) (D) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

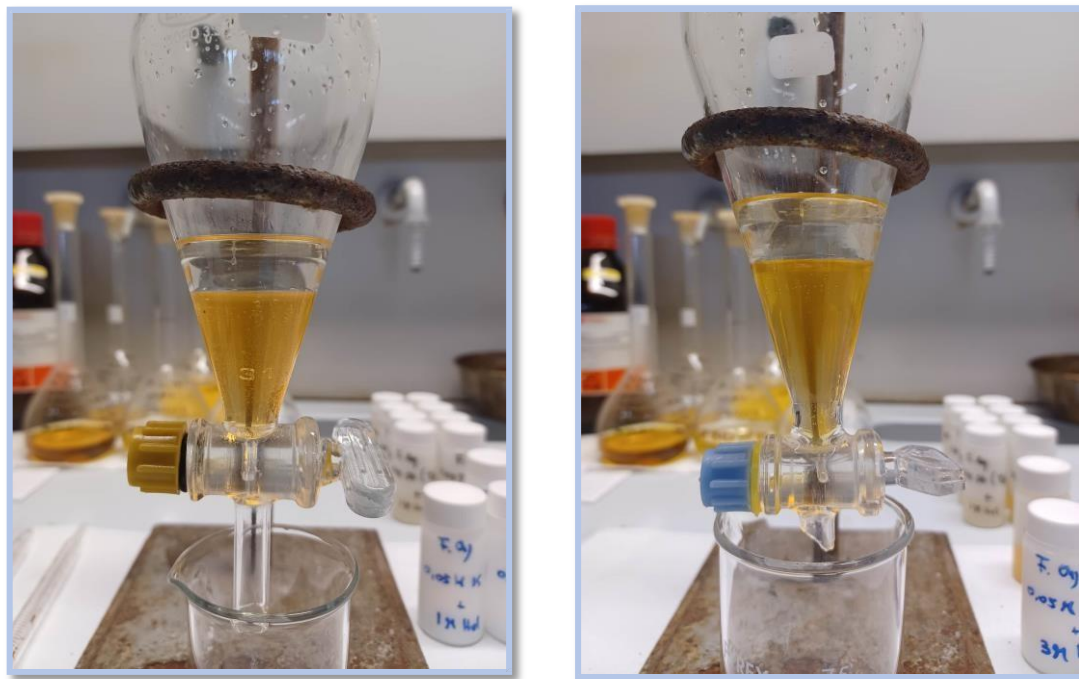


Figura 7.31 - Estudo de adição de modificadores ao *Di-Sulfide* – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl (esquerda) e 3M HCl (direita) com solução orgânica 0,05M *Di-Sulfide* em 1,2-DCE (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>). **Nota:** a fase orgânica fica por baixo pois o diluente 1,2-DCE ( $\rho=1,25 \text{ gcm}^{-3}$ ) é mais denso que a água, isto é, que a fase aquosa.

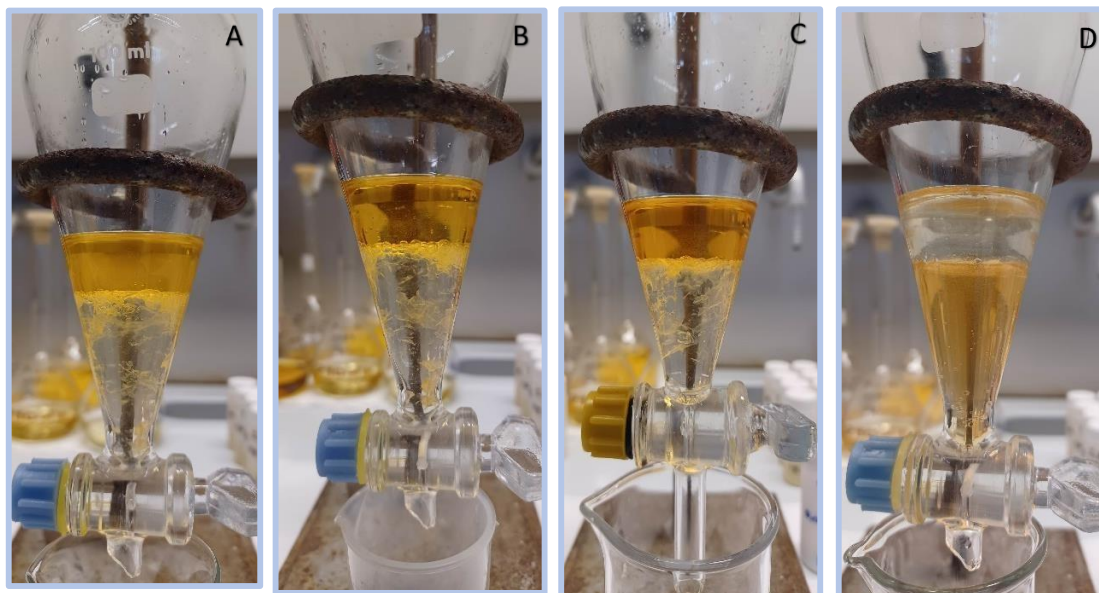


Figura 7.32 - Estudo de adição de modificadores ao *Di-Sulfide* – separação de fases na ampola após extracção de solução modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com solução 0,05M *Di-Sulfide* em tolueno/1,2-DCE 5% (v/v) (A), tolueno/1,2-DCE 10% (v/v) (B), tolueno/1,2-DCE 20% (v/v) (C) e tolueno/1,2-DCE 40% (v/v) (D) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>). **Nota:** a mistura de diluentes em (D) é mais densa que a fase aquosa.

Tabela 7.9 - Estudo da regeneração da DMDCHTDPA - valores de  $D$ , %E e razões estequiométricas extractante/metall, alcançadas após extracção sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com uma mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de vários ciclos (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	[HCl] (M)	Ciclo	Concentração (mg/L)			$D$	% E (%)	$\frac{[DMD]}{[Pd(II)]}$ (teórico)	$\frac{[DMD]}{[Pd(II)]}$ (real)
			F.A.I	F.A.E	F.O.E				
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,01M DMDCHTDPA	1	1	46,36	0,06	46,30	789,9	99,87	21,3	18,4
		2	46,36	0,02	46,34	2991,5	99,97		
		3	46,36	0,01	46,35	5669,0	99,98		
		4	46,36	0,00	46,36	-42919,6	100,00		
		5	46,36	0,01	46,35	4675,0	99,98		
	5	1	43,38	0,38	43,00	113,3	99,13		19,63
		2	43,38	0,55	42,83	77,69	98,73		
		3	43,38	0,36	43,02	120,9	99,18		

Tabela 7.10 - Estudo da regeneração da DMDCHTDPA - valores de %RE e razões estequiométricas agente/metall, obtidas por contacto das fases orgânicas carregadas em Pd(II) com solução 0,1M tioureia em 1M HCl, ao longo de vários ciclos (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	[HCl] (M)	Ciclo	Concentração (mg/L)			% RE (%)	$\frac{[Tio]}{[Pd(II)]}$ (teórico)	$\frac{[Tio]}{[Pd(II)]}$ (real)
			F.O.I	F.A.R	F.O.R			
Sol. Tioureia 0,1M em 1M HCl + 0,01M DMDCHTDPA	1	1	46,30	55,03	-8,73	118,85	212,77	229,86
		2	46,34	55,56	-9,22	119,90		229,64
		3	46,35	55,35	-9,00	119,41		229,61
		4	46,36	53,76	-7,40	115,97		229,56
		5	46,35	43,53	2,81	93,93		229,62
	5	1	43,00	55,62	-12,62	129,35		247,50
		2	42,83	54,57	-11,74	127,42		248,49
		3	43,02	55,44	-12,42	128,87		247,37

Tabela 7.11 – Estudo da regeneração da DMDCHTDPA - valores de %L obtidos por lavagem das fases orgânicas com água desmineralizada, realizada entre ciclos (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	[HCl] (M)	Ciclo	Concentração (mg/L)		% L (%)
			F.O.R	F.A.L*	
Água Destilada + 0,01M DMDCHTDPA (após reextracção)	1	1	-8,73	0,00	-0,06
		2	-9,22	0,00	-0,02
		3	-9,00	0,00	0,01
		4	-7,40	0,00	-0,02
		5	2,81	0,00	0,07
	5	1	-12,62	0,00	-0,03
		2	-11,74	0,00	0,00
		3	-12,42	0,17	-1,41

\*F.A.L – fase aquosa após lavagem (igual para restantes tabelas).

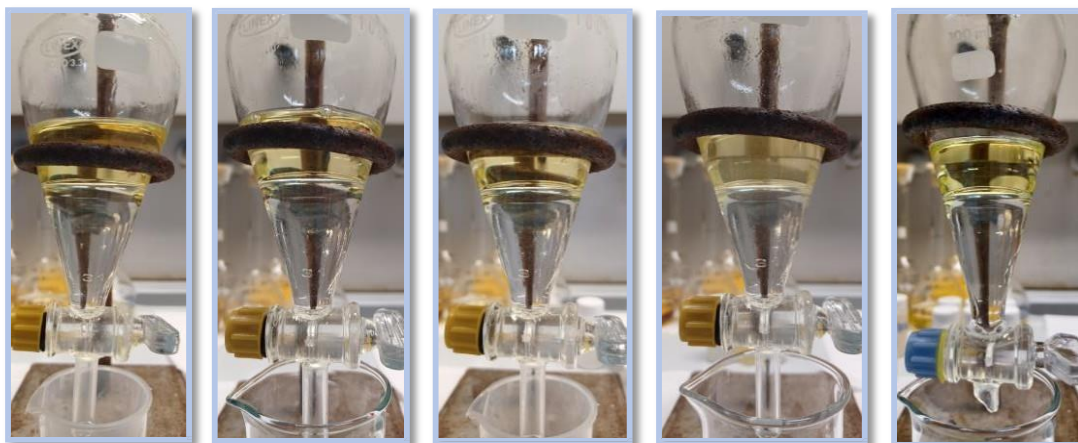


Figura 7.33 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após extração sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de 5 ciclos (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

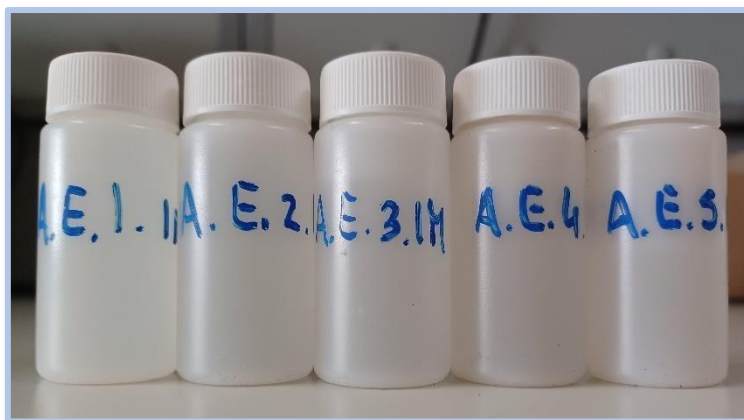


Figura 7.34 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – fases aquosas após extração sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de 5 ciclos (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

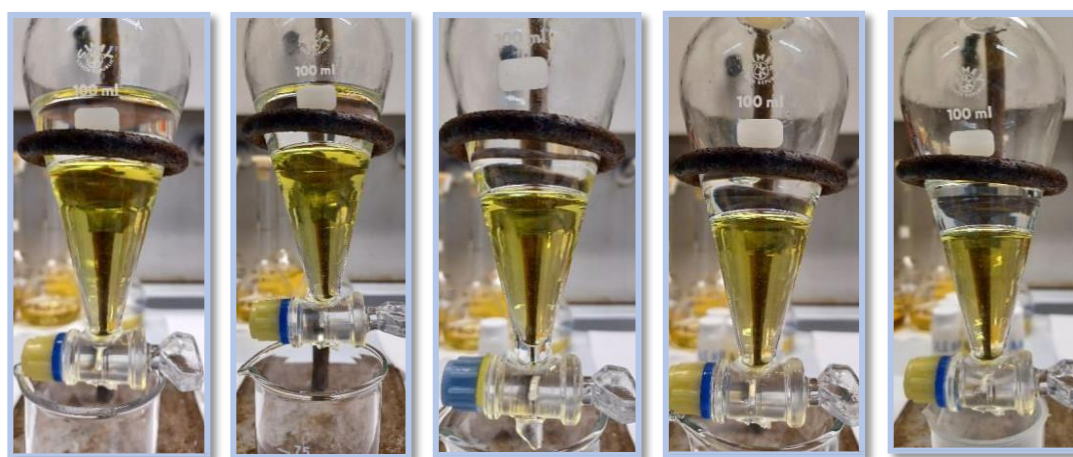


Figura 7.35 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após reextração da mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, sucessivamente carregada ao longo de 5 ciclos (1M HCl), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (ordenados da esquerda para a direita) (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

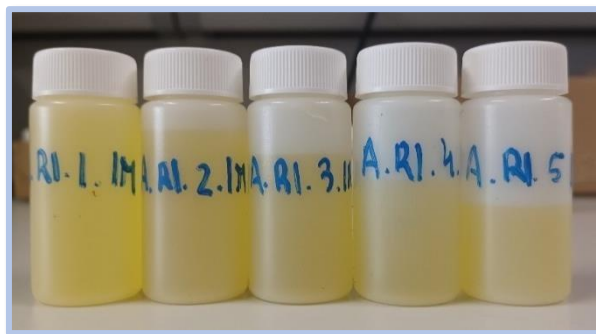


Figura 7.36 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – fases aquosas após reextração da mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, sucessivamente carregada ao longo de 5 ciclos (1M HCl), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (ordenados da esquerda para a direita) (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

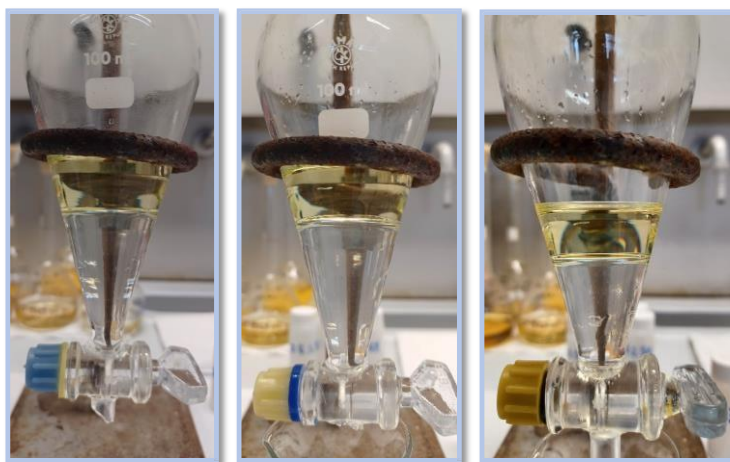


Figura 7.37 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após extração sucessiva de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 5M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, ao longo de 3 ciclos (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

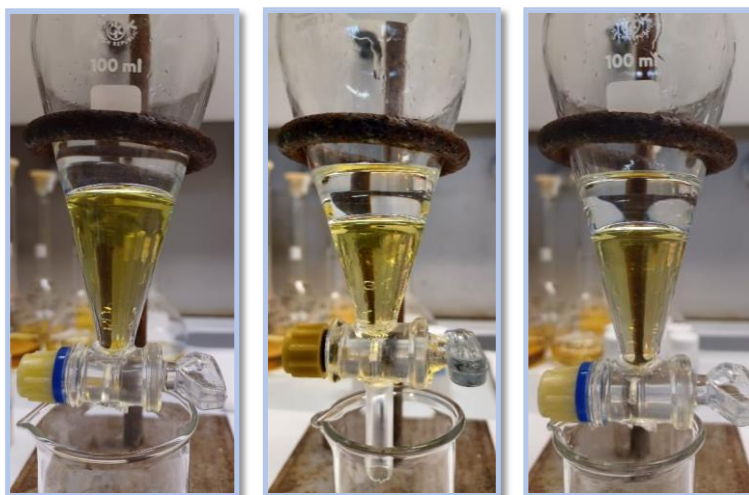


Figura 7.38 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após reextração da mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, sucessivamente carregada ao longo de 3 ciclos (5M HCl), com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (ordenados da esquerda para a direita) (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).



Figura 7.39 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – fases aquosas após extração (esquerda) e reextração (direita) alcançadas ao longo de 3 ciclos de extração/reextração (5M HCl) (ordenados da esquerda para a direita, em ambos os casos).

Tabela 7.12 - Estudo sobre capacidade de carregamento da DMDCHTDPA - valores de  $D$ , %E e razões estequiométricas extractante/metálico, alcançadas na extração sucessiva de diferentes soluções modelo 150 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	[HCl] (M)	Carrega- mento	Concentração (mg/L)			$D$	%E (%)	[DMD] /[Pd(II)] (teórico)	[DMD] /[Pd(II)] (real)
			F.A.I	F.A.E	F.O.E				
Sol. Pd(II) 150 mg/L + 0,01M DMDCHTDPA	1	1	113,88	0,12	113,76	983	99,90	7,09	7,48
		2		0,09	113,79	1300	99,92		
		3		23,32	90,56	3,88	79,53		
		4		125,94	-12,06	-0,096	-10,59		
		5		130,87	-17,00	-0,13	-14,92		
		6		129,78	-15,90	-0,12	-13,96		
	5	1	117,22	1,80	115,42	64,17	98,47		7,26
		2		4,17	113,05	27,13	96,44		
		3		86,07	31,15	0,36	26,58		
		4		140,32	-23,10	-0,16	-19,71		
		5		146,26	-29,04	-0,20	-24,77		
		6		143,24	-26,02	-0,18	-22,20		

Tabela 7.13 - Estudo sobre capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – [Pd(II)] na fase orgânica ao longo dos sucessivos carregamentos com fases aquosas em 1M e 5M HCl.

Carregamento	[Pd(II)] na fase orgânica (mg/L)	
	1M HCl	5M HCl
1	113,76	115,42
2	227,55	228,47
3	318,12	259,63
4	306,05	236,53
5	289,06	207,49
6	273,16	181,47

Tabela 7.14 – Estudo sobre capacidade de carregamento da DMDCHTDPA - valores de %RE e razões estequiométricas agente/metal, obtidas após contacto da fase orgânica saturada em Pd(II) com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Etapa	Concentração (mg/L)			%RE (%)	[Tio] /[Pd(II)] (teórico)	[Tio] /[Pd(II)] (real)
			F.O.I	F.A.R	F.O.R			
Sol. Tiourea 0,1M em 1M HCl + 0,008M DMDCHTDPA saturada	1	1ª RX* - tiourea	273,16	109,88	163,28	40,23	70,92	38,96
		2ª RX* - tiourea	163,28	4,50	158,78	2,75		65,18
	5	1ª RX* - tiourea	181,47	158,96	22,51	87,59		58,64
		2ª RX* - tiourea	22,51	1,67	20,84	7,43		472,71

\*RX – reextracção (igual para restantes tabelas).

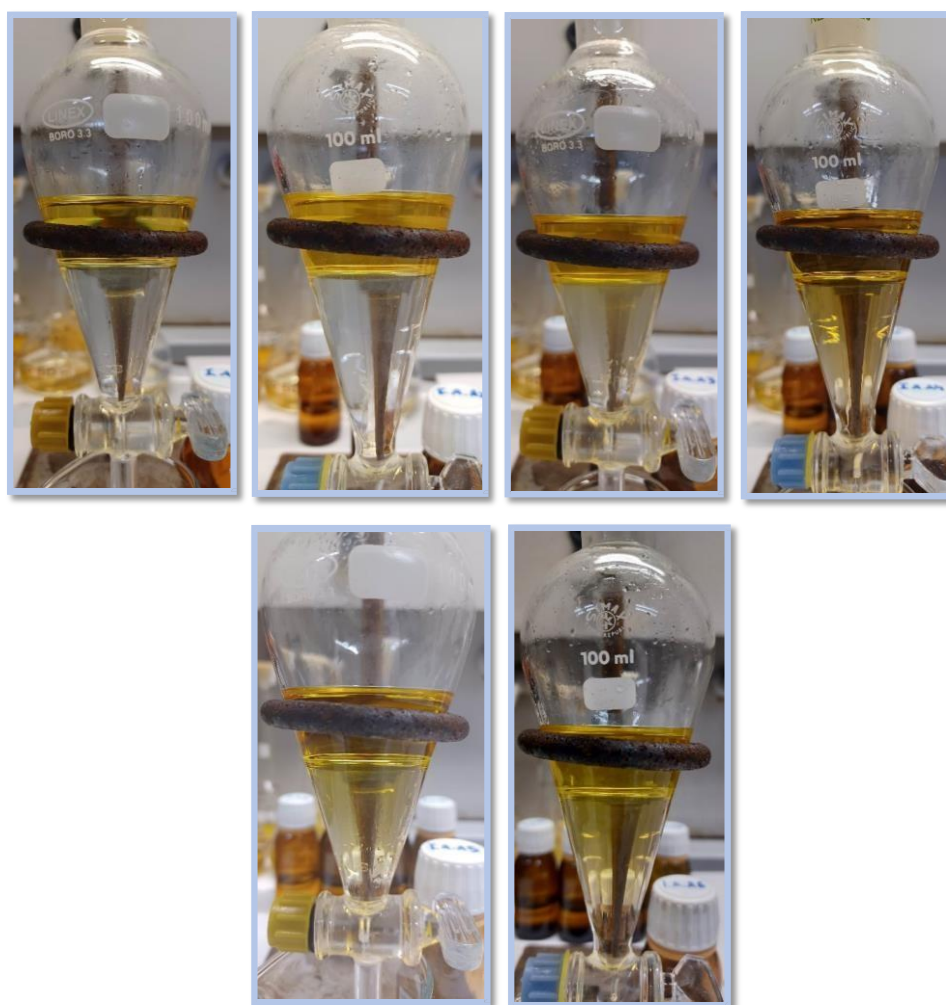


Figura 7.40 - Estudo da capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após 6 contactos sucessivos de solução modelo 150 mg/L Pd(II) em 1M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

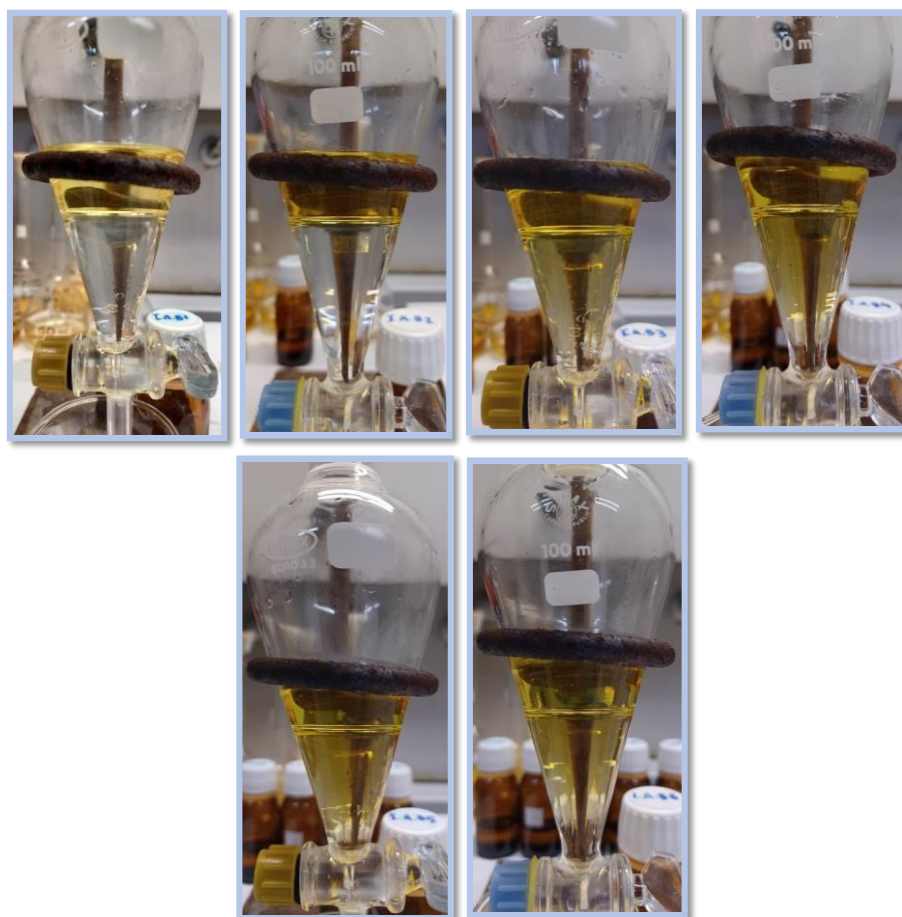


Figura 7.41 - Estudo da capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após 6 contactos sucessivos de solução modelo 150 mg/L Pd(II) em 5M HCl com a mesma solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (ordenados da esquerda para a direita) (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

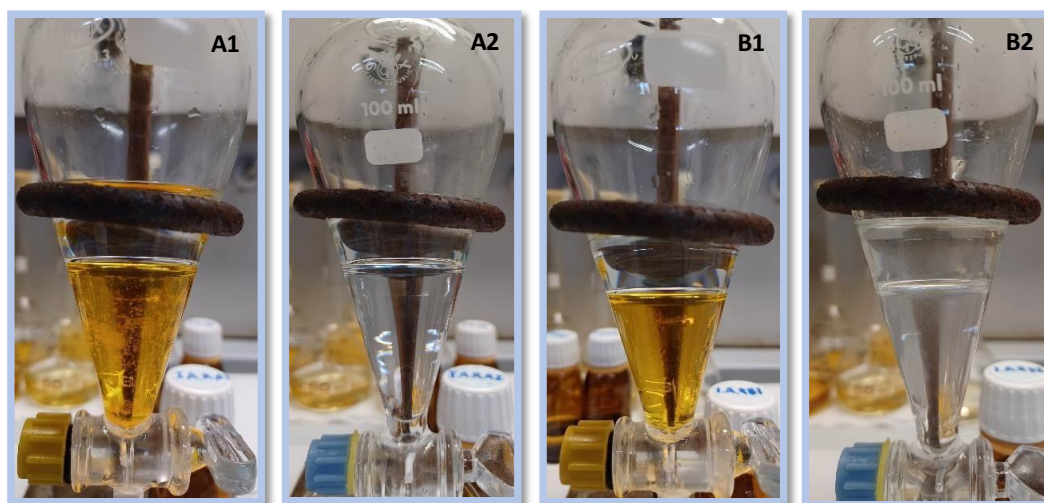


Figura 7.42 - Estudo da capacidade de carregamento da DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após reextração das fases orgânicas carregadas, provenientes do carregamento em 1M HCl (A1 e A2) e 5M HCl (B1 e B2), com solução de 0,1M tioureia em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Tabela 7.15 – Estudo da estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA - valores de *D*, %E e razões estequiométricas extractante/metalo, alcançadas após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) em 1M e 5M HCl com soluções orgânicas DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[Pd(II)] (M)	[DMD] (M) (teórica)	Razão <sup>1</sup> (teórica)	[DMD] (M) (real)	Razão <sup>2</sup> (real)	[HCl] (M)	Concentração (mg/L)			<i>D</i>	%E (%)
							F.A.I	F.A.E	F.O.E		
Sol. Pd(II) 50 mg/L + XM DMDCHTDPA	4,70E-04	4,70E-04	1	3,71E-04	0,83	1	47,54	41,15	6,39	0,16	13,44
		9,40E-04	2	7,42E-04	1,66		47,46	25,18	22,27	0,88	46,93
		1,88E-03	4	1,48E-03	3,34		47,26	2,07	45,19	21,81	95,62
		2,82E-03	6	2,23E-03	5,01		47,26	0,59	46,68	79,56	98,76
		3,76E-03	8	2,97E-03	6,68		47,26	0,07	47,19	697,9	99,86
		4,70E-04	1	3,71E-04	0,90	5	43,89	46,23	-2,35	-0,052	-5,35
		9,40E-04	2	7,42E-04	1,73		45,63	33,42	12,21	0,37	26,76
		1,88E-03	4	1,48E-03	3,60		43,89	7,88	36,01	4,57	82,05
		2,82E-03	6	2,23E-03	5,40		43,89	3,49	40,40	11,59	92,06
		3,76E-03	8	2,97E-03	7,28		43,38	2,02	41,36	20,47	95,34

**Nota:** as razões entre molaridades foram calculadas assumindo grau de pureza de DMDCHTDPA de 95% (teórico) e 75% (real); Razão<sup>1</sup> ⇒  $\frac{[DMDCHTDPA]_{teórica}}{[Pd(II)]_{teórica}}$ ; Razão<sup>2</sup> ⇒  $\frac{[DMDCHTDPA]_{real}}{[Pd(II)]_{F.A.I}}$



Figura 7.43 - Estudo da estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA – fases aquosas (1M HCl) após extracção com soluções orgânicas de DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (ordenadas por ordem crescente, da esquerda para a direita).

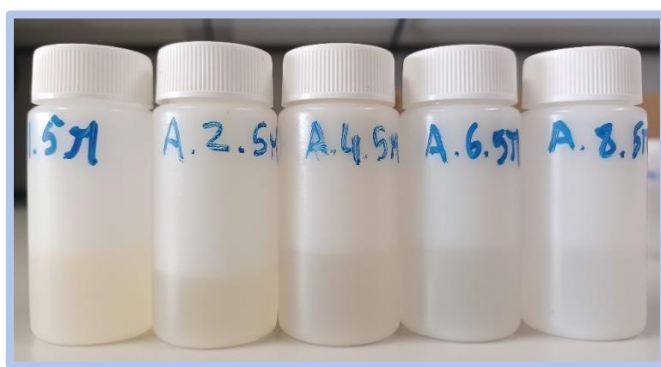


Figura 7.44 - Estudo da estequiometria Pd(II):DMDCHTDPA – fases aquosas (5M HCl) após extracção com soluções orgânicas de DMDCHTDPA em tolueno, de concentração variada (ordenadas por ordem crescente, da esquerda para a direita).

Tabela 7.16 – Estudo da influência da  $[H^+]$  na fase aquosa - valores de  $D$  e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de  $[H^+]$  variada, com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ) – 1ª série de resultados.

Ensaio	$[H^+]$ (M)	log ( $H^+$ )	$[Cl^-]$ (M)	Concentração (mg/L)			$D$	log $D$	%E (%)
				F.A.I	F.A.E	F.O.E			
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,01M DMDCHTDPA	0,206	-0,69	5	61,24	0,06	61,18	1068,93	3,03	99,91
	1	0		79,09	0,02	79,07	3474,19	3,54	99,97
	2	0,30		67,02	0,02	66,99	2952,41	3,47	99,97
	3	0,48		64,78	0,15	64,63	434,93	2,64	99,77
	4	0,60		57,48	0,29	57,19	198,90	2,30	99,50
	5	0,70		46,73	0,29	46,43	158,34	2,20	99,37

Tabela 7.17 - Estudo da influência da  $[H^+]$  na fase aquosa - valores de  $D$  e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de  $[H^+]$  variada, com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ) – 2ª série de resultados.

Ensaio	$[H^+]$ (M)	log ( $H^+$ )	$[Cl^-]$ (M)	Concentração (mg/L)			$D$	log $D$	%E (%)
				F.A.I	F.A.E	F.O.E			
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,002M DMDCHTDPA	0,206	-0,69	5	68,11	3,19	64,92	20,36	1,31	95,32
	1	0		62,35	4,40	57,95	13,17	1,12	92,94
	2	0,30		72,56	4,72	67,84	14,38	1,16	93,50
	3	0,48		66,17	4,86	61,30	12,61	1,10	92,65
	4	0,60		64,65	4,56	60,09	13,17	1,12	92,94
	5	0,70		73,87	6,77	67,10	9,92	1,00	90,84

Tabela 7.18 - Estudo da influência da  $[Cl^-]$  na fase aquosa - valores de  $D$  e %E alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de  $[Cl^-]$  variada com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ) – 1ª série de resultados.

Ensaio	$[Cl^-]$ (M)	log ( $Cl^-$ )	$[H^+]$ (M)	Concentração (mg/L)			$D$	log $D$	%E (%)
				F.A.I	F.A.E	F.O.E			
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,01M DMDCHTDPA	1	0	1	49,58	0,02	49,56	2431,52	3,39	99,96
	2	0,301		61,67	0,01	61,66	4892,06	3,69	99,98
	3	0,477		65,44	0,01	65,44	13087,76	4,12	99,99
	4	0,602		71,77	0,00	71,77	35885,82	4,55	100
	5	0,699		70,67	0,00	70,67	70665,32	4,85	100

Tabela 7.19 - Estudo da influência da  $[Cl^-]$  na fase aquosa - valores de  $D$  e  $\%E$  alcançados após extracção de soluções modelo 50 mg/L Pd(II) de  $[Cl^-]$  variada, com solução orgânica 0,002M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ) – 2ª série de resultados.

Ensaio	$[Cl^-]$ (M)	log $(Cl^-)$	$[H^+]$ (M)	Concentração (mg/L)			$D$	log $D$	$\%E$ (%)
				F.A.I	F.A.E	F.O.E			
Sol. Pd(II) 50 mg/L + 0,002M DMDCHTDPA	1	0	1	43,56	1,65	41,90	25,32	1,40	96,20
	2	0,301		47,59	3,03	44,56	14,73	1,17	93,64
	3	0,477		44,81	4,01	40,80	10,17	1,01	91,05
	4	0,602		43,05	4,39	38,66	8,81	0,94	89,80
	5	0,699		45,28	5,84	39,44	6,76	0,83	87,11

Tabela 7.20 – Estudo da selectividade - valores de  $\%L$ ,  $\%RE$  e razões estequiométricas agente/metal, alcançadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Ensaio	$[HCl]$ (M)	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)				$\%L$ $\%RE$ (%)	$[Tio]$ / [Metal] (real)	
				F.O.I	F.A.L	F.O.L	F.A.R			
Sol. Pd(II)/Pt(IV) + 0,01M DMDCHTDPA	1	1ª LV* - água desmineralizada	Pd	37,73	4,43	33,30	-	11,74	-	
			Pt	2,97	0,01	2,96	-	0,42		
		2ª LV* - água desmineralizada	Pd	33,30	2,40	30,90	-	7,20		
			Pt	2,96	0,01	2,95	-	0,27		
		RX - tioureia	Pd	30,90	-	-	31,49	101,89		344
			Pt	2,95	-	-	1,36	45,93		-
	5	1ª LV* - água desmineralizada	Pd	36,46	1,64	34,83	-	4,49	-	
			Pt	8,91	0,01	8,91	-	0,08		
		2ª LV* - água desmineralizada	Pd	34,83	0,50	34,33	-	1,43		
			Pt	8,91	0,01	8,90	-	0,08		
		RX - tioureia	Pd	34,33	-	-	35,09	102,21		310
			Pt	8,90	-	-	0,49	5,55		-

\*LV – lavagem (igual para restantes tabelas).

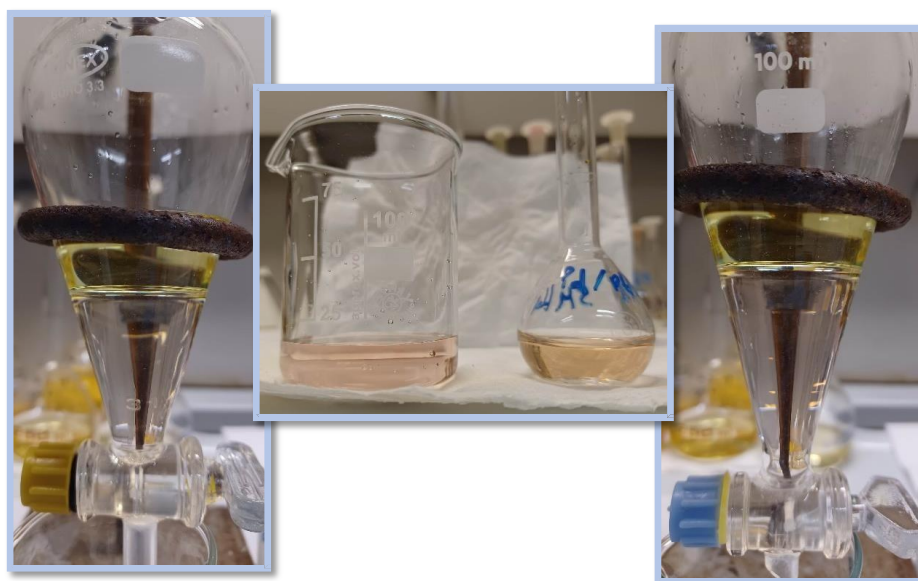


Figura 7.45 – Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após extracção da solução aquosa modelo Pd/Pt/Rh em 1M HCl (esquerda) e 5M HCl (direita) com solução orgânica 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>); ao centro estão ilustradas as fases aquosas, após extracção (1M HCl) (esquerda) e inicial (direita).

Tabela 7.21 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metalo, alcançadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt/Rh em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)				% L %RE (%)	[Tio] /[Metal] (real)	
				F.O.I	F.A.L	F.O.L	F.A.R			
Sol. Pd(II)/Pt(IV)/Rh(III) + 0,01M DMDCHTDPA	1	1ª LV - água desmineralizada	Pd	36,06	6,38	29,68	-	17,68	-	
			Pt	0,57	0,01	0,55	-	2,65		
			Rh	-1,83	0,03	-1,86	-	-1,66		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	29,68	1,53	28,15	-	5,15		
			Pt	0,55	0,01	0,54	-	1,93		
			Rh	-1,86	0,02	-1,89	-	-1,27		
		RX - tioureia	Pd	28,15	-	-	28,46	101,09		378
			Pt	0,54	-	-	0,31	56,64		-
			Rh	-1,89	-	-	0,05	-2,49		
	5	1ª LV - água desmineralizada	Pd	36,93	1,44	35,48	-	3,91	-	
			Pt	6,72	0,01	6,70	-	0,19		
			Rh	0,14	0,04	0,10	-	26,66		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	35,48	0,64	34,84	-	1,79		
			Pt	6,70	0,01	6,69	-	0,15		
			Rh	0,10	0,03	0,07	-	28,85		
		RX - tioureia	Pd	34,84	-	-	34,91	100,19		305
			Pt	6,69	-	-	1,45	21,67		-
			Rh	0,07	-	-	0,051	71,96		

Tabela 7.22 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metalo, reportadas após lavagem e reextracção das fases orgânicas, provenientes da extracção de soluções aquosas modelo Pd/Pt/Al em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)				% L	[Tio] /[Metal] (real)	
				F.O.I	F.A.L	F.O.L	F.A.R	%RE (%)		
Sol. Pd(II)/Pt(IV)/Al(III) + 0,01M DMDCHTDPA	1	1ª LV - água desmineralizada	Pd	36,61	6,21	30,40	-	16,97	-	
			Pt	-0,44	0,02	-0,46	-	-3,47		
			Al	-4,08	0,05	-4,14	-	-1,34		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	30,40	1,31	29,09	-	4,31		
			Pt	-0,46	0,01	-0,47	-	-1,87		
			Al	-4,14	0,03	-4,16	-	-0,69		
		RX - tioureia	Pd	29,09	-	-	28,77	98,90		366
			Pt	-0,47	-	-	0,15	-31,87		-
			Al	-4,16	-	-	0,11	-2,64		
	5	1ª LV - água desmineralizada	Pd	35,05	1,11	33,93	-	3,18	-	
			Pt	6,47	0,01	6,46	-	0,15		
			Al	24,95	0,05	24,90	-	0,20		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	33,93	0,57	33,36	-	1,68		
			Pt	6,46	0,01	6,45	-	0,13		
			Al	24,90	0,04	24,86	-	0,15		
		RX - tioureia	Pd	33,36	-	-	33,28	99,75		319
			Pt	6,45	-	-	0,41	6,33		-
			Al	24,86	-	-	0,13	0,54		

Tabela 7.23 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metalo, reportadas após lavagem e reextração das fases orgânicas, provenientes da extração de soluções aquosas modelo Pd/Pt/Fe/Zn em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/ 30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)				% L	[Tio] /[Metal] (real)	
				F.O.I	F.A.L	F.O.L	F.A.R	%RE (%)		
Sol. Pd(II)/Pt(IV)/Fe(III)/Zn(II) + 0,01M DMDCHTDPA	1	1ª LV - água desmineralizada	Pd	36,97	6,60	30,38	-	17,84	-	
			Pt	0,03	0,01	0,02	-	42,66		
			Fe	-2,61	0,00	-2,62	-	-0,12		
			Zn	0,97	0,03	0,94	-	2,90		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	30,38	1,68	28,69	-	5,55		
			Pt	0,02	0,01	0,01	-	43,19		
			Fe	-2,62	0,00	-2,62	-	-0,09		
			Zn	0,94	0,01	0,93	-	1,17		
		RX - tiourea	Pd	28,69	-	-	29,44	102,60		371
			Pt	0,01	-	-	0,07	642,69		-
			Fe	-2,62	-	-	0,52	-19,79		
			Zn	0,93	-	-	0,11	11,74		
	5	1ª LV - água desmineralizada	Pd	36,22	0,27	35,96	-	0,74	-	
			Pt	12,05	0,01	12,04	-	0,07		
			Fe	12,02	6,92	5,10	-	57,58		
			Zn	-0,20	0,11	-0,31	-	-56,44		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	35,96	0,87	35,09	-	2,42		
			Pt	12,04	0,01	12,03	-	0,08		
			Fe	5,10	0,01	5,08	-	0,24		
			Zn	-0,31	0,02	-0,33	-	-5,55		
RX - tiourea		Pd	35,09	-	-	34,98	99,70	303		
		Pt	12,03	-	-	0,19	1,54	-		
		Fe	5,08	-	-	0,30	5,94			
		Zn	-0,33	-	-	0,09	-25,69			

Tabela 7.24 - Estudo da selectividade - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metalo, reportadas após lavagem e reextração das fases orgânicas, provenientes da extração de soluções aquosas modelo complexas em 1M e 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (LV)/30 min (RX), 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)				% L	[Tio] /[Metal] (real)	
				F.O.I	F.A.L	F.O.L	F.A.R	%RE (%)		
Sol. Pd(II)/Pt(IV)/Rh(III)/Fe(III)/Zn(II)/Al(III)/Ce(III) + 0,01M DMDCHTDPA	1	1ª LV - água desmineralizada	Pd	39,10	6,45	32,66	-	16,48	-	
			Pt	2,91	0,01	2,90	-	0,35		
			Rh	-0,90	-	-0,90	-	0,00		
			Fe	4,92	0,01	4,91	-	0,22		
			Zn	7,25	0,03	7,21	-	0,48		
			Al	8,20	0,03	8,17	-	0,36		
			Ce	-12,65	0,04	-12,69	-	-0,30		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	32,66	1,48	31,18	-	4,52		
			Pt	2,90	0,01	2,89	-	0,31		
			Rh	-0,90	-	-0,90	-	0,00		
			Fe	4,91	0,00	4,91	-	0,10		
			Zn	7,21	0,01	7,20	-	0,16		
			Al	8,17	0,02	8,14	-	0,29		
		RX - tiourea	Pd	31,18	-	-	29,39	94,26		341
			Pt	2,89	-	-	0,05	1,76		-
			Rh	-0,90	-	-	0,05	-5,10		
			Fe	4,91	-	-	0,26	5,32		
			Zn	7,20	-	-	0,14	1,96		
	Al		8,14	-	-	0,20	2,45			
	Ce	-12,71	-	-	0,05	-0,37				
	5	1ª LV - água desmineralizada	Pd	34,29	0,12	34,17	-	0,35	-	
			Pt	5,52	0,01	5,51	-	0,16		
			Rh	1,42	-	1,42	-	0,00		
			Fe	14,05	9,44	4,61	-	67,19		
			Zn	0,25	0,09	0,15	-	37,55		
			Al	15,59	0,06	15,53	-	0,40		
			Ce	25,14	0,04	25,10	-	0,15		
		2ª LV - água desmineralizada	Pd	34,17	0,81	33,36	-	2,37		
Pt			5,51	0,00	5,50	-	0,08			
Rh			1,42	-	1,42	-	0,00			
Fe			4,61	0,01	4,60	-	0,26			
Zn			0,15	0,01	0,15	-	5,87			
Al			15,53	0,02	15,51	-	0,11			
RX - tiourea		Pd	33,36	-	-	37,45	112,27	319		
		Pt	5,50	-	-	0,30	5,54	-		
		Rh	1,42	-	-	0,04	2,60			
		Fe	4,60	-	-	0,29	6,35			
		Zn	0,15	-	-	0,09	60,33			
	Al	15,51	-	-	0,08	0,50				
	Ce	25,07	-	-	0,06	0,22				

**Nota:** ocorreu um erro na análise da [Rh(III)] nas fases aquosas após lavagem (F.A.L).

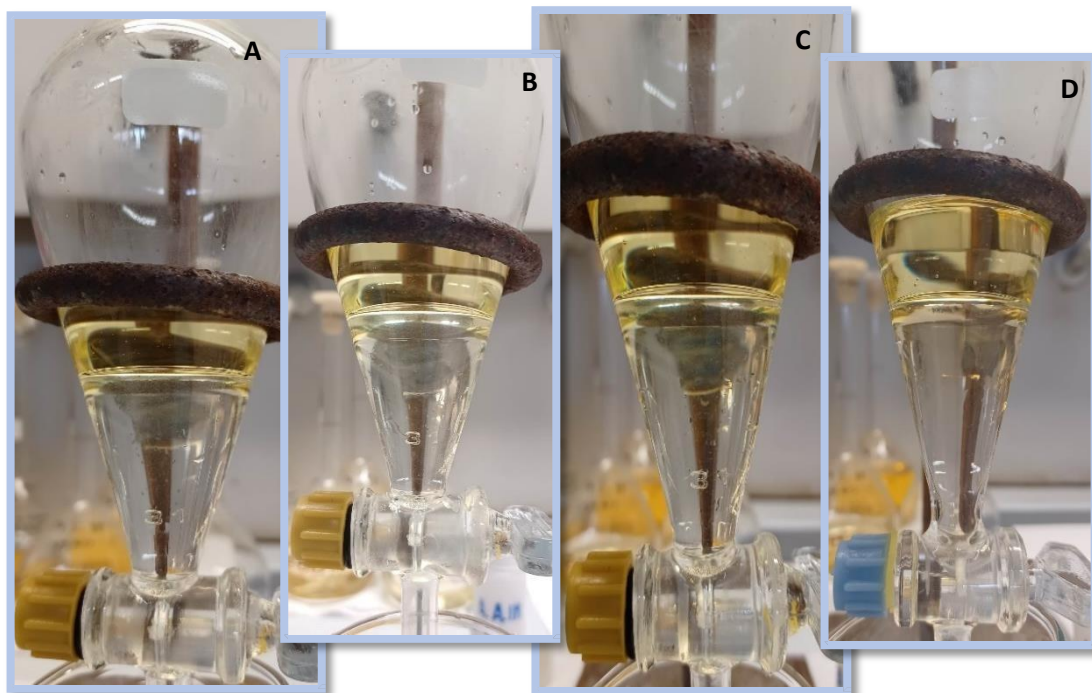


Figura 7.46 - Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após extracção das soluções aquosas modelo Pd/Pt (A), Pd/Pt/Al (B), Pd/Pt/Fe/Zn (C) e complexa (D) em 1M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

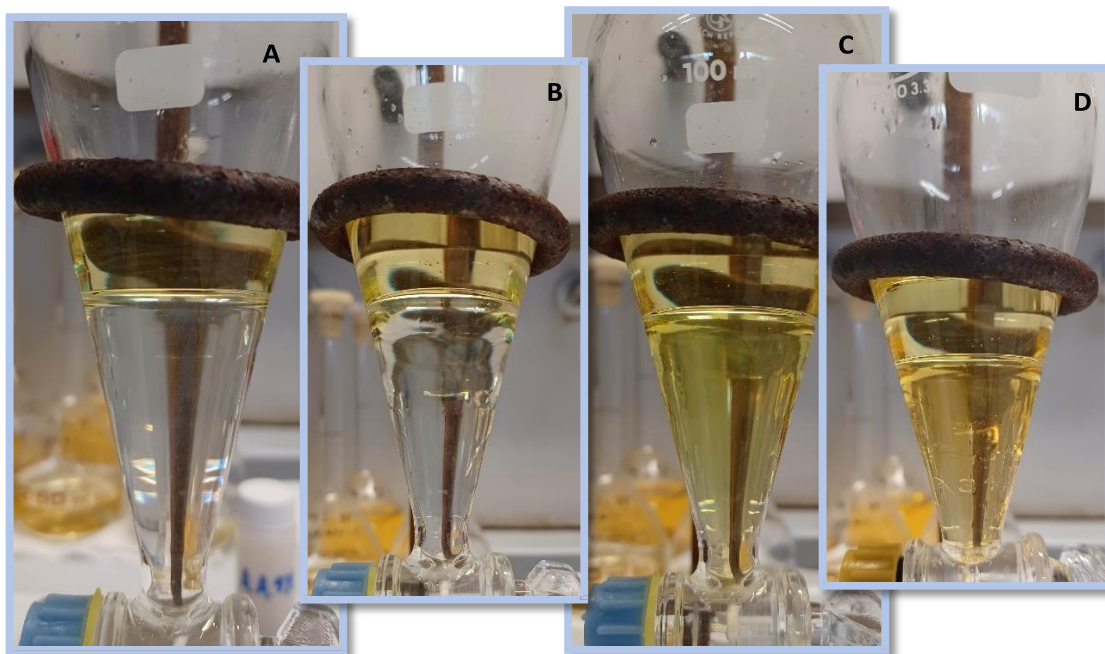


Figura 7.47 - Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após extracção das soluções aquosas modelo Pd/Pt (A), Pd/Pt/Al (B), Pd/Pt/Fe/Zn (C) e complexa (D) em 5M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

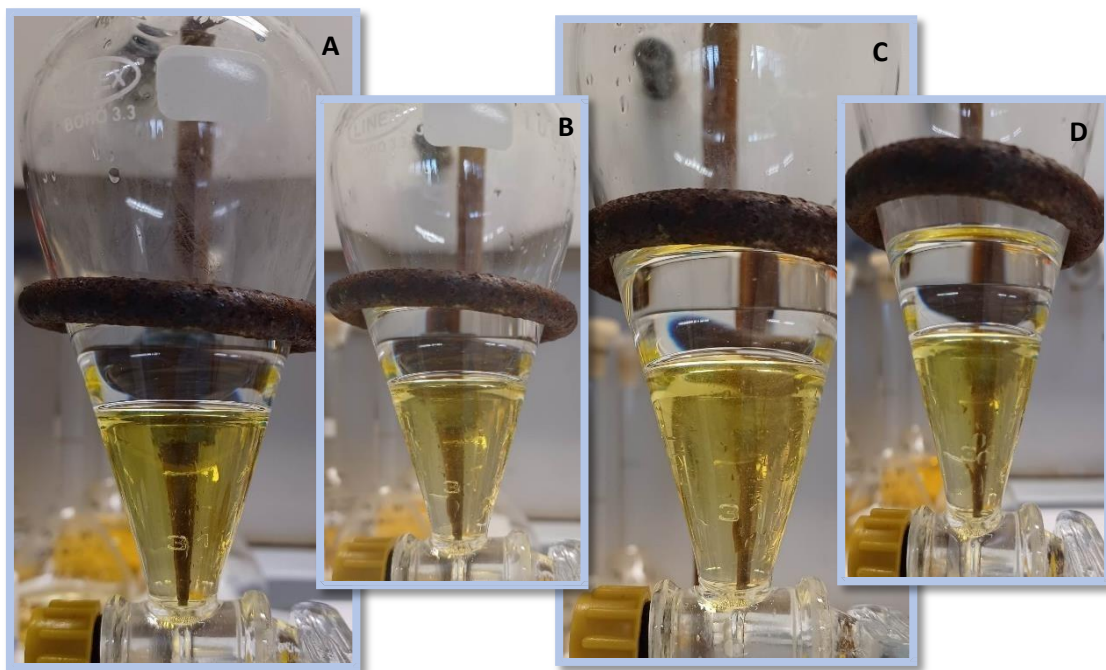


Figura 7.48 - Estudo da selectividade – separação de fases na ampola após reextração das fases orgânicas carregadas, provenientes da extração das soluções aquosas modelo Pd/Pt (A), Pd/Pt/Al (B), Pd/Pt/Fe/Zn (C) e complexa (D) em 1M HCl, com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

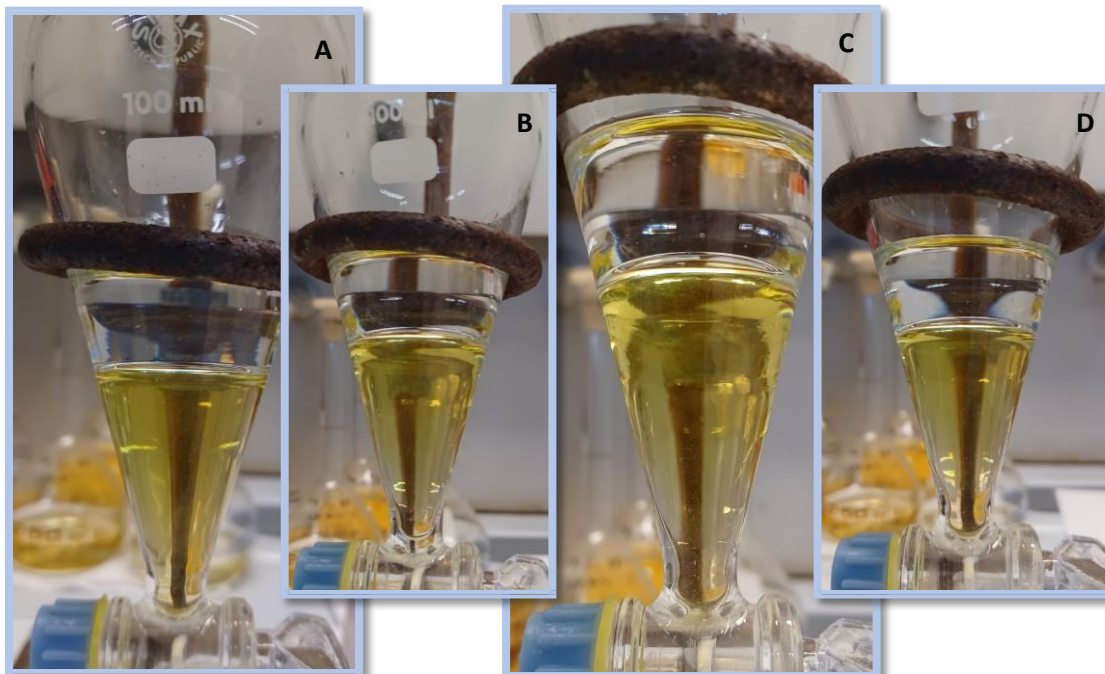


Figura 7.49 - Estudo da Selectividade – separação de fases na ampola após reextração das fases orgânicas carregadas, provenientes da extração das soluções aquosas modelo Pd/Pt (A), Pd/Pt/Al (B), Pd/Pt/Fe/Zn (C) e complexa (D) em 5M HCl, com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

## Anexo V –

Tabela 7.25 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA - valores de %RE, %L e razões estequiométricas agente/metal alcançadas após reextração e lavagem das fases orgânicas carregadas, resultantes do contacto sucessivo com lixívias aquosas reais de catalisador petroquímico (L10) (30 min (RX)/ 30 min (1ª LV)/ 15 min (2ª LV), 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Ciclo	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)			% RE / %L (%)	[Tio] /[Metal] (real)
					F.O.I	F.A.R	F.O.R		
L10 + 0,01M DMDCHTDPA	2	1	RX - tioureia	Pd	94,34	86,20	8,14	91,37	112,80
				Cr	0,12	0	0,12	3,42	
				Al	-400,85	1,75	-402,59	-0,44	
			1ª LV - EDTA	Pd	8,14	0	8,14	0	
				Cr	0,12	0	0,12	1,21	
				Al	-402,59	0,063	-402,66	-0,02	
			2ª LV - água desmineralizada	Pd	8,14	0	8,14	0	
				Cr	0,12	0	0,12	0,41	
				Al	-402,66	0,042	-402,70	-0,01	
		2	RX - tioureia	Pd	94,40	87,07	7,33	92,23	112,73
				Cr	0,12	0,01	0,11	8,16	
				Al	-808,74	1,42	-810,15	-0,18	
			1ª LV - EDTA	Pd	7,33	0	7,33	0	
				Cr	0,11	0	0,11	0,08	
				Al	-810,15	0,044	-810,20	-0,01	
			2ª LV - água desmineralizada	Pd	7,33	0	7,33	0	
				Cr	0,11	0	0,11	0,14	
				Al	-810,20	0,083	-810,28	-0,01	
		3	RX - tioureia	Pd	94,41	90,45	3,95	95,82	112,73
				Cr	0,13	0	0,12	2,88	
				Al	-429,82	0,34	-430,16	-0,08	
			1ª LV - EDTA	Pd	3,95	0	3,95	0	
				Cr	0,12	0	0,12	0,84	
				Al	-430,16	0,039	-430,20	-0,01	
			2ª LV - água desmineralizada	Pd	3,95	0	3,95	0	
				Cr	0,12	0	0,12	0,49	
				Al	-430,20	0,047	-430,25	-0,01	
		4	RX - tioureia	Pd	94,41	85,99	8,42	91,08	112,73
				Cr	0,12	0	0,12	2,72	
				Al	-708,17	0,34	-708,51	-0,05	
			1ª LV - EDTA	Pd	8,42	0	8,42	0	
				Cr	0,12	0	0,12	0,96	
				Al	-708,51	0,044	-708,55	-0,01	
			2ª LV - água desmineralizada	Pd	8,42	0,01	8,41	0,12	
				Cr	0,12	0	0,12	0,00	
				Al	-708,55	0,045	-708,60	-0,01	
		5	RX - tioureia	Pd	94,41	82,94	11,47	87,85	112,73
				Cr	0,15	0,01	0,15	3,54	
				Al	-205,22	0,45	-205,67	-0,22	
			1ª LV - EDTA	Pd	11,47	0	11,47	0	
				Cr	0,15	0	0,15	0,91	
				Al	-205,67	0,058	-205,73	-0,03	
			2ª LV - água desmineralizada	Pd	11,47	0	11,47	0	
				Cr	0,15	0	0,15	0,31	
				Al	-205,73	0,050	-205,78	-0,02	

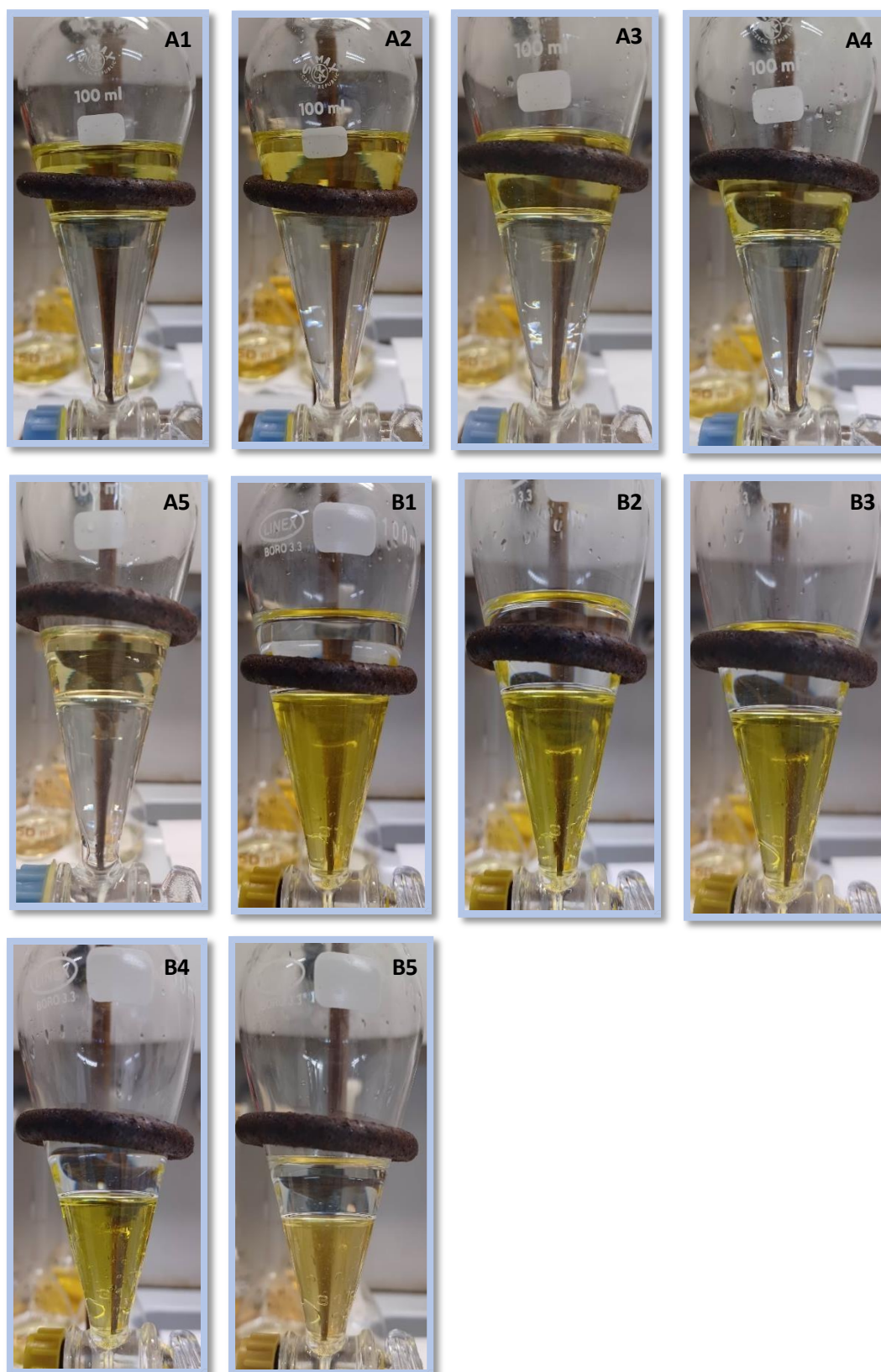


Figura 7.50 - Estudo de regeneração de DMDCHTDPA – separação de fases na ampola após extração (A1-A5) sucessiva de lixívia aquosa de catalisador petroquímico (L10) em 2M HCl com solução 0,01M DMDCHTDPA em tolueno, por 5 ciclos (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ), e reextração (B1-B5) das respectivas fases orgânicas com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).

Tabela 7.26 – Ensaio único de extração/reextração - valores de %L, %RE e razões estequiométricas agente/metal, conseguidas após lavagem e reextração da fase orgânica carregada, proveniente da extração de lixívia aquosa real de catalisador automóvel (H98) em 6M HCl, com solução orgânica 0,03M DMDCHTDPA em tolueno (15 min (1ª LV)/ 30 min (RX)/ 30 min (2ª LV), 700-800 rpm, A/O=1, T<sub>amb</sub>).

Ensaio	[HCl] (M)	Etapa	Metal	Concentração (mg/L)			% L %RE (%)	[TiO] /[Metal] (real)
				F.O.I	F.A.R	F.O.R		
H98 + 0,03M DMDCHTDPA	6	1ª LV - água desmineralizada	Pd	1153,32	0,71	1152,61	0,06	-
			Pt	159,65	0,09	159,55	0,06	
			Rh	0,33	0,02	0,32	4,71	
			Al	655,58	0,11	655,48	0,02	
			Ce	-230,91	0,01	-230,92	0,00	
			Ca	-136,16	15,75	-151,91	-11,56	
			La	-38,06	0,01	-38,07	-0,03	
			Mg	-17,35	3,13	-20,48	-18,01	
			Nd	2,04	0,00	2,04	0,11	
			Fe	94,25	41,04	53,21	43,54	
			Zn	76,95	0,23	76,72	0,30	
		RX - tiourea	Pd	1152,61	231,19	921,42	20,06	9,23
			Pt	159,55	0,91	158,64	0,57	-
			Rh	0,32	0,01	0,31	1,65	
			Al	655,48	0,47	655,01	0,07	
			Ce	-230,92	0,21	-231,13	-0,09	
			Ca	-151,91	16,64	-168,55	-10,95	
			La	-38,07	0,00	-38,07	-0,01	
			Mg	-20,48	2,80	-23,28	-13,68	
			Nd	2,04	0,01	2,02	0,73	
			Fe	53,21	2,31	50,90	4,35	
			Zn	76,72	0,68	76,04	0,89	
		2ª LV - EDTA	Pd	921,42	0,10	921,31	0,01	
			Pt	158,64	0,11	158,53	0,07	
			Rh	0,31	0,08	0,24	24,51	
			Al	655,01	0,05	654,96	0,01	
			Ce	-231,13	0,09	-231,22	-0,04	
			Ca	-168,55	13,72	-182,27	-8,14	
			La	-38,07	0,01	-38,08	-0,01	
			Mg	-23,28	2,94	-26,22	-12,63	
			Nd	2,02	0,03	1,99	1,69	
			Fe	50,90	0,10	50,80	0,20	
			Zn	76,04	0,28	75,76	0,37	

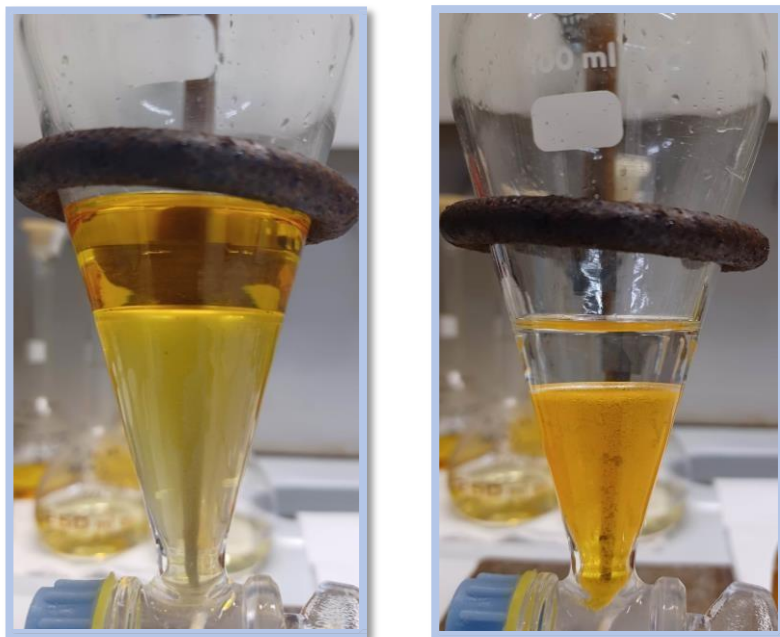


Figura 7.51 - Ensaio único de extração/reextração – separação de fases na ampola após extração (esquerda) de lixívia aquosa real de catalisador automóvel (H98) em 6M HCl com solução orgânica 0,03M DMDCHTDPA em tolueno (15 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ), e reextração (direita) da fase orgânica resultante com solução de 0,1M tiourea em 1M HCl (30 min, 700-800 rpm, A/O=1,  $T_{amb}$ ).