



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACET - FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS
DEQUI - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**NOVOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS
AQUOSO BIFÁSICO FORMADOS POR POLÍMERO E ELETRÓLITO**

Nehander Carlos Mendes Felisberto

Diamantina/MG

Mês/2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACET - FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS**

**NOVOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS
AQUOSO BIFÁSICO FORMADOS POR POLÍMERO E ELETRÓLITO**

Trabalho de conclusão do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, como pré-requisito para obtenção do título de licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos
- UFVJM

Diamantina/MG

2016

**NOVOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS
AQUOSO BIFÁSICO FORMADOS POR POLÍMERO E ELETRÓLITO**

Nehander Carlos Mendes Felisberto

Orientador: Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos

Trabalho de conclusão do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, como pré-requisito para obtenção do título de licenciado.

Diamantina/MG

2016

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me concedido a oportunidade de estudar na UFVJM e por guiar os meus passos nessa caminhada.

Agradeço aos meus pais Pedro Lourenço Felisberto e Rosa Maria Mendes Felisberto por me apoiarem e me mostrarem todos os valores a serem trilhados. Ao companherismo da minha irmã Nathália Mendes Felisberto que amo tanto.

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, ao programa de iniciação científica (PIBIC), a todos integrantes do grupo de separações químicas (LASEQ) em especial a Milene Macedo e Fanne Siqueira.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida na incitação científica.

Em especial ao professor Leandro Rodrigues de Lemos, pela oportunidade, paciência, confiança e pelas gratificantes discussões que me incentivaram a ter uma outra perspectiva sobre pesquisa, ciência e vida.

A todos companheiros da Eterna República JANELAS, em especial ao Ernane Jr e Paulo Luciano.

Agradeço a técnica Flavia e ao técnico Abraão pela amizade e disponibilidade para realização dessa pesquisa.

Aos amigos da graduação Pedro Gomes, Priscila Rodrigues, Bruna Martinele e Gabriel Miranda.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	08
2.1 Objetivos Geral.....	08
2.2 Objetivos específicos.....	08
3. MATERIAIS E REAGENTES.....	09
3.1 Instrumentação	09
3.2 Reagentes.....	09
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	10
4.1 – Estudo da possibilidade de formação do sistema aquoso bifásico	10
4.2 – Titulação turbidimétrica.....	10
4.3 – Obtenção do diagrama de fases para cada SAB.....	10
4.4 – Estudo da influência da temperatura.....	11
4.5 – Influência do eletrólito.....	11
4.6 – Influência do Polímero.....	11
5. RESULTADOS E DICUSSÃO.....	12
6. CONCLUSÕES.....	23
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24
8. ANEXO I.....	29

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

SABs: Sistema Aquoso Bifásico

FS: Fase Superior

FI: Fase Inferior

%(m/m): Porcentagem Massa Molar

K: Temperatura Kelvin

LB: Linha binoidal

LA: Linha de Amarração

PEO: Poli Oxido Etileno

PEG: Poli Etileno Glicol

PPO: Poli Oxido de Propileno

SE: Solução de Eletrólito

SC: Solução de Copolímero

CLA: Comprimento de Linha de Amarração

W_{L64} : Concentração em peso de L64

W_{F68} : Concentração em peso de F68

W_S : Concentração em peso de Sal

W_A : Concentração em peso de Água

STL: Inclinação da linha de amarração

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição químicas associadas a um ponto de mistura.....	1
Figura 2: Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB formado por polímero, sal e água.....	2
Figura 3: Representação dos diferentes tipos de copolímeros em bloco.....	5
Figura 4: Molécula de copolímero tribloco/ Sistema bifásico formado por copolímero tribloco e sal e/ Complexo extratante.....	6
Figura 5: Imagens dos SABs formados por copolímero (A) L64 + CuSO ₄ + H ₂ O; (B) F68 + CuSO ₄ + H ₂ O; (C) L64 + Fe ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ O e (D) F68 + Fe ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ O.....	12
Figura 6: Pseudo binodais obtidas por titulação turbidimétrica para os SAB formados por copolímero (L64 ou F68) + sal (CuSO ₄ ou Fe ₂ (SO ₄) ₃).....	13
Figura 7: Diagramas de fase para SAB formados por copolímero (L64 ou F68) + sal (CuSO ₄ ou Fe ₂ (SO ₄) ₃) + água à 298,15 K.....	14
Figura 8: Efeito da temperatura na posição da linha binodal dos diagramas de fase à 278,15 K.....	19
Figura 9: Efeito do cátion (Cu(II) (●) ou Fe(III) (■)) formador do SAB, utilizando sais de sulfato, à 298,15 K.....	21
Figura 10: Efeito do copolímero (F68 (●) ou L64 (■)) formador do SAB à 298,15K...22	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas aquosos bifásicos e suas aplicações.....	6
Tabela 2: Dados de equilíbrio para o sistema formado por L64 (w_{L64}) + sulfato de cobre (II) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.....	15
Tabela 3: Dados de equilíbrio para o sistema formado por L64 (w_{L64}) + sulfato de ferro (III) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.....	16
Tabela 4: Dados de equilíbrio para o sistema formado por F68 (w_{F68}) + sulfato de ferro (III) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.....	17
Tabela 5: Dados de equilíbrio para o sistema formado por F68 (w_{F68}) + sulfato de cobre (II) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.....	18
Tabela 6: Valores de STL para os SAB nas temperaturas estudadas (283,15 K; 298,15 K e 313,15 K).....	20

RESUMO

Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados pela mistura de soluções aquosas de copolímero poli(óxido de etileno)-*b*-poli(óxido de propileno)-*b*-poli(óxido de etileno), L64 e F68, e sais de sulfato de cobre e ferro foram obtidos. L64 + sulfato de cobre + água, L64 + sulfato de ferro + água, F68 + sulfato de cobre + água, F68 + sulfato de ferro + água foram formados à 278.15, 288.15, e 298.15 K. A influência da temperatura na posição da linha binodal não foi pronunciada. A separação de fases é um processo endotérmico sendo dirigido termodinamicamente pela entropia. Além disso, as inclinações das linhas de amarração aumentam com a elevação da temperatura. Ademais, a capacidade dos eletrólitos em promover a separação de fase seguiu a ordem de $\text{CuSO}_4 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Palavras chave: Sistema Aquoso Bifásico, Diagrama de fases, Copolímero

ABSTRACT

Liquid - liquid equilibrium data of aqueous two-phase systems (ATPS) formed by mixture of aqueous solutions of triblock copolymers poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide), L64 e F68, and sulfate salts were obtained. L64 + copper sulfate + water, L64 + iron sulfate + water, F68 + copper sulfate + water, F68 + iron sulfate + water were formed at (278.15, 288.15, and 298.15) K. The influence of temperature in the binodal position wasn't pronounced. The phase separation process was endothermic and the driving forces are entropic. Also, the slope of the tie line tended to increase with an increase in temperature. Moreover, the capability of the salts to induce the formation of the biphasic system followed the order $\text{CuSO}_4 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

INTRODUÇÃO

O meio ambiente encontra-se em avançado estágio de degradação e desequilíbrio ambiental, diversos motivos e atitudes tomadas pelo homem no decorrer da sua existência são a causa da atual situação ambiental, essas atitudes tornam-se problemas e afetam a fauna, flora, solo, água e o ar. A grande competitividade econômica acarreta em uma ampla atividade industrial, ocasionando durante o processo produtivo a geração de efluentes que podem contaminar o solo e água de forma acentuada e perigosa [TRATAMENTO DE EFLUENTE, 2016]. Segundo o artigo 1º da Resolução nº 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente o impacto ambiental pode ser definido como um desequilíbrio provocado pelas atividades negativas geradas ao meio ambiente, originárias de ações humanas ou por atividades naturais [EDUCAÇÃO AMBIENTAL, 2016]. São agravantes os problemas e desastres ambientais que são provocados principalmente pela forma de produção industrial e pela maneira com que a sociedade passou a se relacionar com os recursos naturais.

A geração de efluentes industriais contém diversos tipos de sólidos em maior ou menor escala, esses sólidos são gerados quando uma matéria-prima ou um insumo utilizado em uma produção não se converte em produto final na atividade industrial [SUSTENTABILIDADE, 2016]. Visto que as regulamentações ambientais se tornaram mais rígidas com os impactos gerados sobre o meio ambiente, sobre a saúde humana e principalmente com os impactos causado por descartes indevidos de resíduos industriais [SUSTENTABILIDADE, 2016]. A quantidade de efluentes líquidos gerados por diversos tipos de indústrias tem gerado uma grande preocupação no âmbito ambiental, pois não há uma espécie de triagem ou tratamento intermediário. A falta de um tratamento correto leva a grandes indústrias a fazer descartes de seus efluentes de maneira irrefreada em solos, rios, lagos e em mar aberto.

Descontaminar um solo ou água é um processo de alto custo, e muitas vezes demorado. Existem casos de terras, rios e lagos contaminados por produtos químicos, que ficam décadas sem utilização, em função do elevado grau de contaminação e do poder de toxicidade do poluente [UDA, 2005]. No caso de contaminação das águas de rios, córregos ou oceanos, o problema é agravante, pois quando há uma contaminação intencional ou acidental por efluentes industriais, a água leva esse poluente por todo curso, causando a destruição de ambientes naturais, provocando a perda da biodiversidade e da potabilidade da água, acarretando assim na degradação dos solos

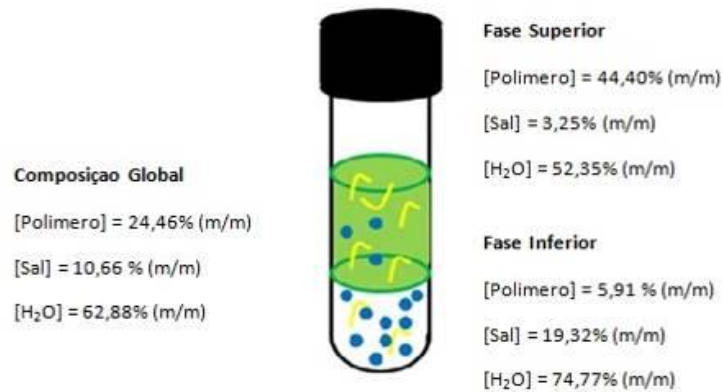
próximos as margens, afetando o ecossistema e reduzindo assim os recursos presentes nos mesmos [UDA, 2005]. Há uma necessidade ambiental e econômica em desenvolver técnicas e novas metodologias para a recuperação de efluentes industriais que são descartados no meio ambiente resultante de diversas atividades industriais. Uma das metodologias aplicadas ao tratamento de resíduos é a extração líquido-líquido, pois permite o uso de um grande número de diferentes solventes e agentes de extração, possibilitando que vários analitos sejam separados e pré-concentrados. Entretanto, uma desvantagem presente na extração líquido-líquido tradicional é o uso de solventes orgânicos que, normalmente, são tóxicos, cancerígenos e inflamáveis, não sendo incluídos dentro dos princípios da química verde [KLOMKLAO et al., 2005].

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) são uma alternativa promissora baseada nos princípios da química verde, constituídos majoritariamente por água, sendo os seus demais componentes atóxicos e não inflamáveis, o que os torna um sistema de extração ambientalmente seguro [KLOMKLAO et al., 2005; TERRENI et al., 2005].

Além disso, seus constituintes são comercialmente acessíveis, de baixo custo, podendo, portanto, serem aplicados em larga escala. O SABs, tem sido usados desde o final da década de 50 [ALBERTSSONO et al., 2005], com sucesso na extração de biocompostos como vírus, ácidos nucleicos, tais como organelas celulares, proteínas de membranas, DNA, anticorpos e nanopartículas, mas a partir da metade dos anos 80 passou-se a usar os SABs para extração de íons [ESMANHOTO et al., 2004; POLARES, 2002]. Os SAB são formados espontaneamente após a mistura de duas soluções aquosas com concentrações conhecidas de polímeros hidrossolúveis quimicamente diferentes, ou após a mistura de uma solução aquosa de polímero e uma solução de eletrólito ou então a mistura de duas soluções de sal. A formação do sistema bifásico só ocorre em determinadas condições termodinâmicas como temperatura, pressão e concentração dos componentes, condições estas que são específicas para cada SAB [DE LEMOS et al., 2012]. Após a separação das fases, para o sistema formado por polímero, sal e água, o SAB apresenta uma fase superior (FS) rica em polímero e pobre em eletrólito e uma fase inferior (FI) rica em eletrólito e pobre em polímero, sendo ambas as fases majoritariamente formadas por água [DE LEMOS et al., 2012]. O principal componente presente em cada uma das duas fases é a água, proporcionando, assim, uma tecnologia de extração, que elimina a necessidade de compostos orgânicos voláteis.

Para um SAB produzido a partir de uma determinada composição global, geralmente definida em termos de porcentagem massa/massa, % (m/m), observa-se que uma das fases formadas será rica em polímero e a outra, rica em sal. Em ambas, predomina a água (Figura 1).

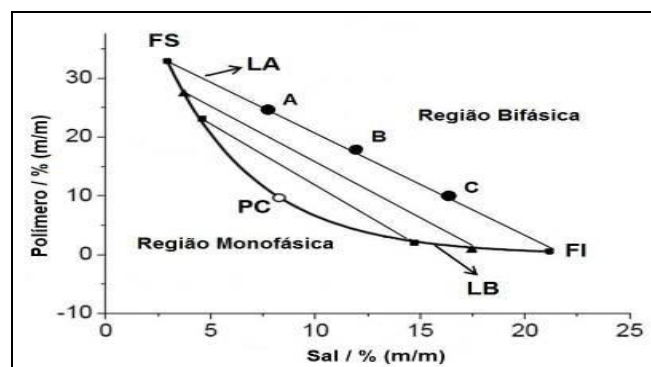
Figura 1: Composição químicas associadas a um ponto de mistura do sistema



Fonte: Da Silva*, Mendes da Silva, Paggioli. 2006. Adaptado

Representa-se as composições químicas das duas fases no diagrama de fases retangular (Figura 2). Esta representação gráfica é importante para os estudos de partição, é fundamental para o desenvolvimento de um processo de extração. As composições em equilíbrio termodinâmico representada no diagrama está relacionada à variação da energia livre de Gibbs do sistema, e auxilia na compreensão dos fatores que governam a partição de um soluto no SABs.

Figura 2: Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB formado por polímero, sal e água



Fonte: Da Silva*, Mendes da Silva, Paggioli. 2006. Adaptado

Há informações importantes no diagrama de fase, a linha binodal (LB) identifica onde a região do sistema é homogêneo ou bifásico. As composições que estão representadas acima da LB são as concentrações mínimas para se obter um sistema bifásico. A posição da LB pode variar com a temperatura do sistema, com a natureza química do sal, com a pressão externa e com a natureza química e massa molar do polímero [ZALASKI et al., 1995]. As linhas binodais são obtidas através de titulações turbidimétrica e análise de composições das fases [DA SILVA et al., 2005]. A linha de amarração (LA) determina a concentração das duas fases em equilíbrio termodinâmico em qualquer ponto ao longo da LA, sendo que as composições globais em qualquer ponto de uma mesma LA, gerará propriedades termodinâmicas intensivas iguais e as propriedades termodinâmicas extensivas serão diferentes entre as fases. Os pontos de composição global A, B e C terão uma mesma composição de fase superior, identificada pelo ponto FS, e uma mesma composição de fase inferior, dada por FI. Em compensação, os volumes das fases serão diferentes em cada um destes pontos [MARTINS et al., 2008].

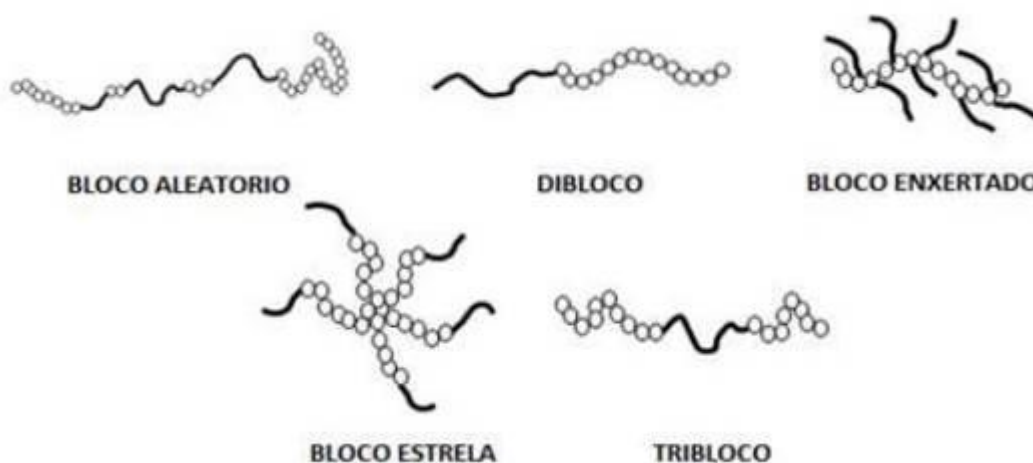
Os sistemas aquosos bifásicos contendo copolímeros em bloco do tipo Polióxido de etileno (PEO)_n-Polióxido de propileno(PPO)_m-Polióxido de etileno(PEO)_n são compostos anfífilicos que despertam grande interesse científico devido à capacidade que estas macromoléculas apresentam de se agregarem a uma concentração ou temperatura específica, produzindo no sistema propriedades físico-químicas únicas. Por ter essa característica, os copolímeros tribloco L64 e F68 são formados respectivamente por (PEO)₁₃(PPO)₃₀(PEO)₁₃ e (PEG)₈₀-(PPO)₃₀-(PEG)₈₀, e são conhecidos por auto associar-se em uma solução aquosa com a influência da temperatura [ZHOU, 1988; ALEXANDRIS et al., 1994]. As aplicações destes sistemas de copolímero tribloco são observadas em diferentes indústrias e processos: emulsificação, detergência, espumas, liberação controlada de drogas, solubilidade, proteção de células e biorreatores, separação de corantes de efluentes industriais entre outros. [ALEXANDRIS, 1995; NAKASHIMA, 2006; GAUCHER, 2007].

Sistema aquoso bifásico descrito na literatura para o copolímero tribloco F-68: F68 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O, F68 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, F68 + Na₂CO₃ + H₂O, F68 + Na₂C₄H₄O₄ + H₂O, F68 + (NH₄)₃C₆H₅O₇ + H₂O, F68 + Zn(SO₄) + H₂O, F68 + Li(SO₄) + H₂O e F68 + NH₃(SO₄) + H₂O [OLIVEIRA et al., 2007].

Sistemas aquoso bifásico descrito na literatura para o copolímero tribloco L-64: L64 + Na₂(SO₄) + H₂O, L64 + Li₂(SO₄) + H₂O, L64 + Zn(SO₄) + H₂O, L64 + Mg(SO₄) + H₂O [ROGERS et al., 1999; HARAGUCHI et al., 2004].

Um copolímero é uma macromolécula formada por mais de um tipo de monômero ou repetições distintas que se juntam por meio de ligações químicas, sendo que um copolímero em bloco é formado pela união de dois ou mais, por meio de interações químicas, onde um bloco é uma porção da macromolécula que contém várias unidades monoméricas iguais. Cada uma dessas macromoléculas será denominada de unímero, os quais podem apresentar diferentes estruturas dependendo da disposição dos blocos, como é exemplificado abaixo na figura 3.

Figura 3: Representação dos diferentes tipos de copolímeros em bloco

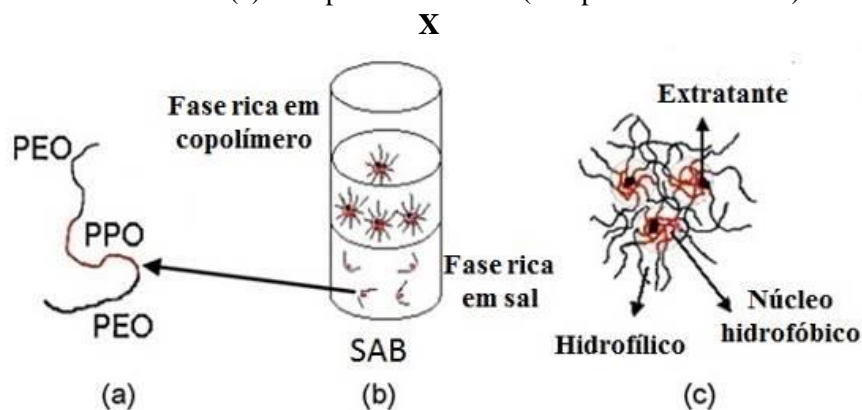


Fonte: Agudelo, 2015.

Este tipo de macromoléculas baseia-se em estruturas auto-organizada denominadas micelas. Essas micelas permitem a aplicação de SABs para separar solutos por afinidade com a água. Os SABs formado por copolímeros tribloco são excelentes opções na extração de soluto hidrofóbico, pois este tipo de copolímero, em solução aquosa e sob condições críticas de temperatura e de concentração, passa por um processo de agregação formando micelas com um núcleo dominado por unidades hidrofóbicas de poli(óxido de propileno), rodeado por uma coroa de unidades hidrofílicas de poli(etileno glicol) [MA et al., 2007; HARAGUCHI et al., 2004].

Além disso, em condições específicas de temperatura e concentração, as micelas formadas irão compor uma fase superior (fase superior) capaz de solubilizar compostos hidrofóbicos. (Figura 4).

Figura 4: (A) Molécula de copolímero tribloco. (B) Sistema bifásico formado por copolímero tribloco e sal e (c) Complexo extratante (compostos hidrofóbicos).



Fonte: Rodrigues et al., 2007

Com relação a obtenção de novos SABs, observa-se um grande número de trabalhos englobando uma diversidade de polímeros e eletrólitos como constituintes destes novos sistemas, entretanto são poucos os sistemas constituídos por copolímeros tribloco, abaixo na tabela 1, segue a diversidade de SABs e solutos particionados encontrados na literatura.

Tabela 1. Sistemas aquosos bifásicos e suas aplicações

SAB	Soluto Particionado	Ref.
PEO 1500 + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Extração de corantes na indústria têxtil	Loh.2000
PEO + Na ₂ SO ₄	Lisozima	Lenardão.2005
PEO + K ₃ PO ₄	Insulina	Haghtalab.2005
PEO + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	α-milase	Haraguchi.2004
L-35 e Na ₂ SO ₄	Extração dos íons Ni(II), Fe(III), Cd(II) e Zn(II)	Zhi et al. 2005
L-64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Extração dos íons Co(II), Ni(II) e Cd(II)	Rogers.1995
PEO + K ₂ CO ₃ ou Na ₂ CO	Cf ³⁺ , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺	Rogers.1993

Modulando a natureza química dos componentes do SAB e a temperatura do sistema, podemos refinar o processo de extração de diversas espécies em SAB. Como ainda existem poucos dados de equilíbrio para SAB formados por copolímero na literatura, há a necessidade de obtenção de novos diagramas de fases de pares de copolímero e sal inorgânico. Assim, aumentamos a gama de possibilidades de aplicação desta técnica de extração ambientalmente segura.

Portanto, este trabalho de conclusão de curso visa a obtenção de novos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas aquoso bifásico formados por polímero L64 com Sulfato de Cobre (CuSO_4) e com sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), e com copolímero F68 com Sulfato de Ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e com Sulfato de Cobre (CuSO_4).

2. Objetivos

2.1- Objetivo Geral

Este presente trabalho visa o estudo de obtenção de novos dados de equilíbrio para a formação de sistemas aquosos bifásicos formados por um copolímero, eletrólito e água.

2.2- Objetivos Específicos

Obter diagramas de fases de novos sistemas aquoso bifásicos formados $\text{CuSO}_4 + \text{L64} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 + \text{F68} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{L64} + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{F68} + \text{H}_2\text{O}$; investigando a influência dos seguintes parâmetros:

- Natureza química do cátion formador do SAB
- Massa molar do polímero
- Temperatura
- Composição global do SAB

3 – MATERIAIS E REAGENTES

3.1 – Instrumentação

Para o procedimento experimental usou-se a centrífuga (SpinLab) na rotação de 2000 rpm e o banho termostático (modelo MA 184 - Marconi) para o controle de temperatura. Para obtenção do SAB na temperatura requerida foi utilizado uma centrífuga refrigerada (NT 835- Novatecnica) na rotação de 3000 rpm. Para o procedimento de preparar os SABs por concentrações mássicas utilizou-se a balança analítica (AUX 220 - Shimadzu) com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. Para a solubilização das soluções foi utilizado um agitador magnético (LAB1000 MS – H280 Pro, 220 volts). Para as análises de índice de refração usou-se o refratômetro de Abbe (AAker). Para as análises de condutividade molar, usou-se o condutivímetro da marca MS equipamentos especiais LTDA (modelo mCA-150).

Usou-se os demais materiais auxiliares: Tubos de ensaio de 100 mL, tubos Falcon de 20 mL, béqueres de 25, 50, 100 e 1000 mL, agulhas, seringas de 5, 10 e 20 mL, bastão magnético, bastão de vidro, pipeta de Pasteur, pipetador automático de 10 μm . As soluções foram preparadas com água deionizada (Deionizador GEHAKA). As soluções de polímeros foram solubilizadas em banho de gelo.

3.2 – Reagentes

Foi utilizado macromoléculas compostos por poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(óxido de propileno) (PPO). Os copolímeros tribloco utilizados neste trabalho tem estrutura geral $(\text{PEO})_n(\text{PPO})_m(\text{PEO})_n$. O copolímero L64 é formado por $(\text{PEO})_{13}(\text{PPO})_{30}(\text{PEO})_{13}$ com massa molar média de 2,900 g/mol e o F68 é formado por $(\text{PEO})_{80}(\text{PPO})_{30}(\text{PEO})_{80}$ com massa molar média de 8,400 g/mol, ambos foram obtidos da empresa Aldrich. Os eletrólitos utilizados foram sulfato férrico pentahidratado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ com massa molecular de 489,96 g/mol obtido da empresa Nuclear, e o sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ com massa molar de 249,68 g/mol, obtido da empresa Proquímios.

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 – Estudo da possibilidade de formação do sistema aquoso bifásico

Inicialmente preparou-se as soluções estoque, em altas concentrações, sendo a primeira uma solução de eletrólito (SE) (CuSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e a segunda uma solução de copolímero tribloco (SC) (L64 ou F68). Adicionou-se 2,00 g da solução de eletrólito e 2,00 g da solução de copolímero a um tubo de centrífuga, agitou-se e deixou em repouso. Visualmente constatou-se a separação de fases para todos os pares estudados (L64 + CuSO_4 ; L64 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; F68 + CuSO_4 e F68 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Assim, foi determinado que estes pares polímero-eletrólito formam SAB e que não são descritos na literatura.

4.2 – Titulação turbidimétrica

Para determinar as regiões onde o sistema é bifásico ou monofásico, ou seja, determinação da linha pseudo binodal no diagrama de fases, foi realizada uma titulação turbidimétrica. Para tanto, adicionou-se a um tubo de centrífuga cerca de 1,5 gramas de SC e titulou-se com auxílio de uma micropipeta automática, alíquotas de SE (50 μl). As alíquotas da SE foram adicionadas até atingir a turvação da solução, a confirmação dessa turvação é visualmente detectada. Essa turvação é o primeiro ponto de turvação, indicando que o sistema está no limiar da separação de fases. Após confirmar a turvação da solução, anotou-se o volume de alíquotas de SE adicionada. Após estabelecer o equilíbrio, adicionou-se 30 μl de água deionizada para desturvar a solução. E repetiu-se esse procedimento até obter cerca de trinta pontos para caracterizar a pseudo linha binodal. Este procedimento foi realizado para os quatro pares polímero-eletrólito.

4.3 – Obtenção do diagrama de fases para cada SAB

Após a obtenção da pseudo linha binodal para os SAB, foram escolhidos cinco pontos (concentrações de eletrólito e polímero) na região bifásica para o preparo do SAB. Massas adequadas de SE e SC foram adicionadas a um tubo de ensaio de acordo com as concentrações requeridas em cada um dos pontos. Posteriormente, o sistema foi agitado e centrifugado na temperatura adequada. Alíquotas da FS e FI foram recolhidas para quantificação de copolímero e eletrólito em ambas as fases. A concentração de eletrólito foi determinada por condutimetria e a de copolímero por índice de refração.

4.3.1 – Estudo da influência da temperatura

Foi realizado estudos de obtenção do diagrama de fases para cada SAB em três temperaturas diferentes (278,15, 288,15 e 298,15 K) a fim de mensurar o efeito da temperatura sobre a região bifásica.

4.3.2 – Influência do eletrólito

Investigou-se a influência do eletrólito (CuSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) sobre a região bifásica. A carga do íon e seu raio influencia na interação do mesmo com as moléculas do copolímero, alterando as características do diagrama.

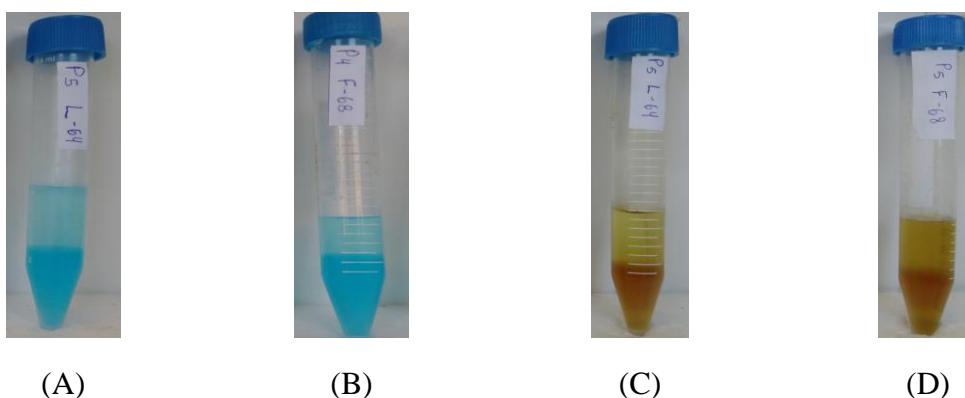
4.3.3 – Influência do polímero

Investigou-se a influência do copolímero (L64 ou F68) sobre a região bifásica. A massa molar do polímero bem como sua composição alteram as características do diagrama.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físico-químicas dos SAB são dependentes de seus constituintes e da temperatura. Assim, a capacidade de particionar/extrair determinados solutos está intimamente ligado a essas variáveis. Portanto, quanto maior as possibilidades de combinações de diferentes polímeros e diferentes eletrólitos, geram um maior número de condições de modulação do sistema para atingir determinados objetivos. Como na literatura não há descrição sobre a caracterização de SAB formados pela combinação dos copolímeros L64 ou F68 com os eletrólitos CuSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, foi realizado um estudo para verificar a formação de duas fases quando soluções aquosas da macromolécula e do sal fossem misturadas. Foi verificado visualmente a formação de um sistema heterogêneo, conforme podemos visualizar na figura 5.

Figura 5. Imagens dos SAB formados por copolímero (A) L64 + CuSO_4 + H_2O ; (B) F68 + CuSO_4 + H_2O ; (C) L64 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + H_2O e (D) F68 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + H_2O .

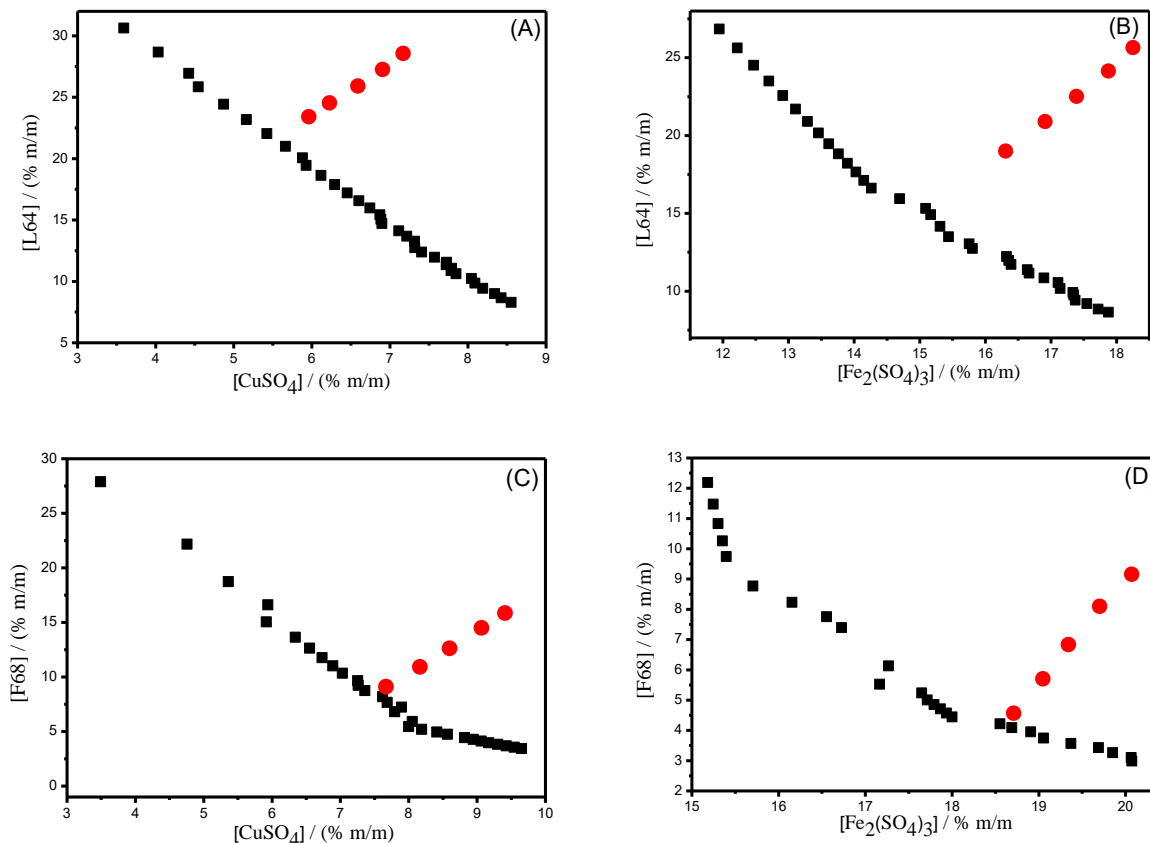


Este estudo inicial é necessário pois nem todas as combinações polímero eletrólito formam SAB, ademais não existe ainda uma teoria abrangente sobre as interações responsáveis pela formação do SAB. Portanto há a necessidade da realização deste procedimento experimental para verificar a formação ou não de um sistema bifásico.

Posteriormente, foi realizado uma titulação turbidimétrica a fim de determinar as regiões de concentração de polímero e sal onde o sistema é homogêneo ou heterogêneo.

A Figura 6 exibe as linhas pseudo binodais para todos os sistemas estudados.

Figura 6. Pseudo binodais obtidas por titulação turbidimétrica para os SAB formados por copolímero (L64 ou F68) + sal (CuSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) + água (■); pontos escolhidos para preparo do SAB e consequente obtenção dos diagramas (●).

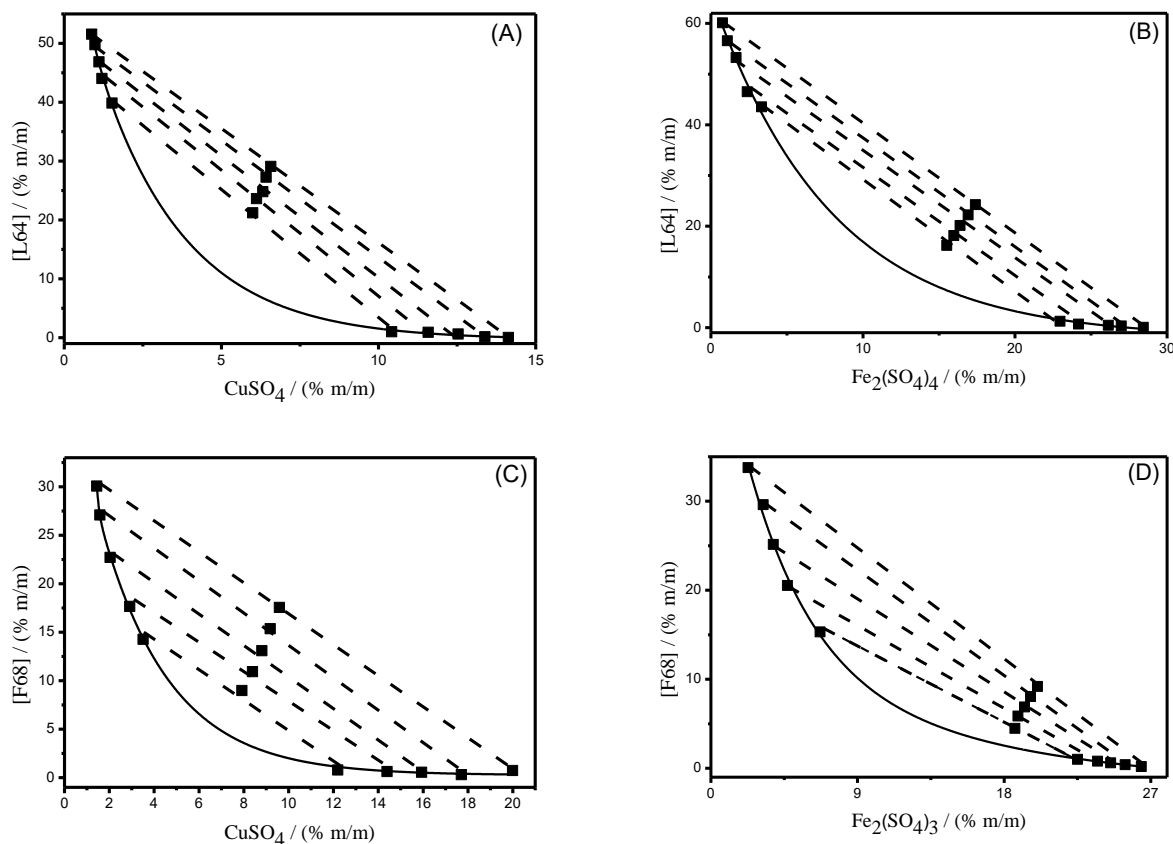


Como os resultados apresentados na Figura 6 dependem de uma avaliação visual do operador, notamos que o comportamento da linha binodal é levemente caótico. Por isso ela não representa exatamente a linha binodal real, por isso chamamos de linha pseudo binodal. Mas, este estudo é extremamente importante já que nos fornece as regiões onde o sistema forma uma ou duas fases. Abaixo da linha pseudo binodal, em concentrações menores de polímero e eletrólito, o sistema é homogêneo; enquanto acima desta linha o sistema é heterogêneo.

Portanto, foram escolhidos cinco pontos (pontos em vermelho na Figura 6) na região bifásica para o preparo do SAB e posterior quantificação dos constituintes em cada fase. Esse procedimento é necessário para caracterizar cada fase e consequentemente obter a linha binodal real.

A Figura 7 representa os diagramas de fases para os sistemas estudados à 298,15 K.

Figura 7. Diagramas de fase para SAB formados por copolímero (L64 ou F68) + sal (CuSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) + água à 298,15 K.



Nos diagramas exibidos na Figura 7, observamos cinco composições diferentes para cada um dos quatro sistemas estudados. As linhas pontilhadas, são as linhas de amarração (LA), que unem os pontos de composição global com os pontos de composição da FS (Alta concentração de polímero e baixa concentração de eletrólito) e da FI (Alta concentração de eletrólito). O comprimento dessa linha de amarração mede a diferença entre as composições da FS e FI, conseqüentemente sendo uma medida da diferença entre as propriedades termodinâmicas entre as fases.

A linha sólida que passa pelas composições de fases é a linha binodal, que separa as regiões homogênea e heterogênea. Em cima da linha binodal temos as composições de fases, abaixo o sistema é homogêneo e acima heterogêneo.

As tabelas 2, 3, 4 e 5 mostram os dados de equilíbrio para os sistemas formados por L64 + sulfato de cobre (II) + água; L64 + sulfato de ferro (III) + água; F68 + sulfato de ferro (III) + água e F68 + sulfato de cobre (II) + água, respectivamente. As concentrações estão representadas em % m/m (w). Todos os sistemas foram caracterizados em três temperaturas diferentes (278,15, 288,15 e 298,15 K).

Tabela 2. Dados de equilíbrio para o sistema formado por L64 (w_{L64}) + sulfato de cobre (II) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.

LA	Composição global			Fase superior			Fase inferior			CLA
	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_A	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_A	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_A	
T = 278.15 K										
1	23,15	6,01	70,84	38,73	0,93	60,34	0,59	13,72	85,69	40,23
2	24,58	6,37	69,05	41,87	0,72	57,41	0,40	14,29	85,31	43,63
3	26,00	6,63	67,37	44,20	0,56	55,24	0,20	15,05	84,75	46,32
4	27,19	6,99	65,82	46,39	0,50	53,11	0,20	16,01	83,79	48,72
5	28,61	7,19	64,20	48,64	0,46	50,90	0,19	16,62	83,19	51,07
T = 288.15 K										
1	23,15	6,01	70,84	39,2	1,26	59,54	1,03	12,26	86,71	39,72
2	24,58	6,37	69,05	42,32	1,05	56,63	0,91	13,71	85,38	43,30
3	26,00	6,63	67,37	44,99	0,87	54,14	0,78	14,17	85,05	46,17
4	27,19	6,99	65,82	47,71	0,75	51,54	0,68	14,78	84,54	49,08
5	28,61	7,19	64,2	49,44	0,62	49,94	0,51	15,40	84,09	51,11
T = 298.15 K										
1	23,61	6,12	70,27	44,02	1,20	54,78	0,93	11,58	87,49	44,32
2	27,26	6,42	66,32	49,78	0,98	49,24	0,14	13,39	86,47	51,16
3	21,22	6,00	72,79	39,84	1,52	58,64	1,01	10,42	88,57	39,84
4	24,78	6,32	68,90	46,86	1,11	52,03	0,61	12,53	86,86	47,64
5	29,10	6,57	64,33	51,57	0,87	47,55	0,03	14,13	85,84	53,22

Tabela 3. Dados de equilíbrio para o sistema formado por L64 (w_{L64}) + sulfato de ferro (III) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.

LA	Composição global			Fase superior			Fase inferior			CLA
	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_A	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_A	100 w_{L64}	100 w_S	100 w_A	
T = 278.15 K										
1	19,20	16,30	64,50	38,73	5,70	55,57	1,66	25,99	72,35	42,26
2	20,90	16,70	62,40	42,25	5,08	52,67	1,14	27,37	71,49	46,76
3	22,80	17,20	60,00	46,80	4,33	48,87	1,33	28,99	69,68	51,73
4	24,50	17,70	57,80	51,18	3,46	45,36	1,15	30,26	68,59	56,76
5	25,60	18,20	56,20	53,54	3,27	43,19	0,65	31,22	68,13	59,82
T = 288.15 K										
1	19,20	16,30	64,50	42,60	4,52	52,88	1,65	25,10	73,25	45,83
2	20,90	16,70	62,40	46,12	3,58	50,30	1,14	26,40	72,46	50,44
3	22,80	17,20	60,00	48,90	3,27	47,83	0,81	27,70	71,49	53,94
4	24,50	17,70	57,80	53,00	2,71	44,29	0,92	29,00	70,08	58,34
5	25,60	18,20	56,20	57,20	1,72	41,08	0,49	30,30	69,21	63,50
T = 298.15 K										
1	16,22	15,52	68,26	43,52	3,33	53,15	1,23	22,96	75,81	46,62
2	18,17	15,98	65,85	46,51	2,39	51,10	0,69	24,17	75,14	50,73
3	20,14	16,39	63,47	53,25	1,66	45,09	0,44	26,14	73,42	58,21
4	22,23	16,92	60,85	56,56	1,08	42,36	0,32	26,99	72,69	61,92
5	24,26	17,40	58,35	60,10	0,76	39,14	0,05	28,44	71,51	66,12

Tabela 4. Dados de equilíbrio para o sistema formado por F68 (w_{F68}) + sulfato de ferro (III) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.

LA	Composição global			Fase superior			Fase inferior			CLA
	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_A	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_A	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_A	
T = 278.15 K										
1	4,48	18,66	76,86	13,70	7,45	78,85	1,39	23,10	75,51	19,91
2	5,87	18,85	75,28	18,30	5,82	75,88	1,30	24,50	74,20	25,26
3	6,89	19,25	73,86	23,10	4,86	72,04	0,91	25,50	73,59	30,31
4	8,05	19,62	72,33	26,30	4,09	69,61	0,72	26,67	72,61	34,12
5	9,19	20,05	70,76	30,00	3,53	66,47	0,63	27,63	71,74	37,99
T = 288.15 K										
1	4,48	18,66	76,86	14,30	6,97	78,73	1,50	22,70	75,80	20,28
2	5,87	18,85	75,28	18,60	5,45	75,95	1,21	24,15	74,64	25,54
3	6,89	19,25	73,86	23,10	4,52	72,38	1,16	25,06	73,78	30,05
4	8,05	19,62	72,33	27,15	3,99	68,86	0,86	25,95	73,19	34,26
5	9,19	20,05	70,76	31,24	3,29	65,47	0,81	27,10	72,09	38,64
T = 298.15 K										
1	4,48	18,66	76,86	15,32	6,70	77,98	1,00	22,51	76,49	21,33
2	5,87	18,85	75,28	20,54	4,70	74,76	0,80	23,74	75,46	27,42
3	6,89	19,25	73,86	25,15	3,83	71,02	0,60	24,54	74,86	32,12
4	8,05	19,62	72,33	29,61	3,21	67,18	0,40	25,42	74,18	36,70
5	9,19	20,05	70,76	33,78	2,28	63,94	0,20	26,42	73,38	41,36

Tabela 5. Dados de equilíbrio para o sistema formado por F68 (w_{F68}) + sulfato de cobre (II) (w_S) + água (w_A) nas temperaturas de 278,15, 288,15 e 298,15 K.

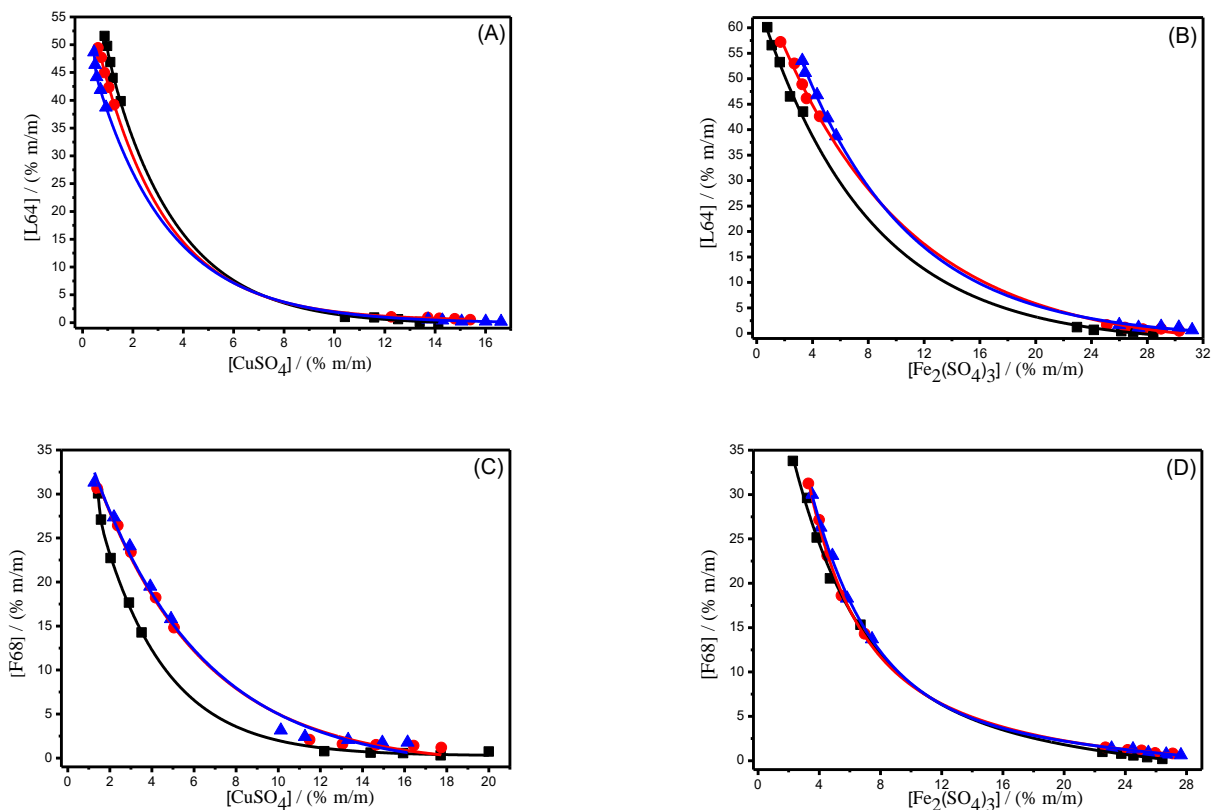
LA	Composição global			Fase superior			Fase inferior			CLA
	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_A	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_A	100 w_{F68}	100 w_S	100 w_A	
T = 278.15 K										
1	9,06	7,75	83,19	15,81	4,91	79,28	3,16	10,12	86,72	13,68
2	10,31	8,15	81,54	19,49	3,92	76,59	2,43	11,27	86,30	18,58
3	11,98	8,57	79,45	24,08	2,95	72,97	2,09	13,32	84,59	24,31
4	13,74	8,91	77,35	27,37	2,20	70,43	1,75	14,94	83,31	28,61
5	15,45	9,32	75,23	31,32	1,27	67,41	1,77	16,14	82,09	33,08
T = 288.15 K										
1	9,06	7,75	83,19	14,81	5,05	80,14	2,09	11,49	86,42	14,26
2	10,31	8,15	81,54	18,22	4,18	77,60	1,59	13,05	85,36	18,85
3	11,98	8,57	79,45	23,40	3,00	73,60	1,51	14,65	83,84	24,80
4	13,74	8,91	77,35	26,43	2,38	71,19	1,42	16,43	82,15	28,69
5	15,45	9,32	75,23	30,64	1,40	67,96	1,20	17,74	81,06	33,67
T = 298.15 K										
1	8,99	7,92	83,09	14,27	3,51	82,22	0,78	12,19	87,03	16,04
2	10,94	8,39	80,68	17,66	2,91	79,43	0,62	14,39	84,99	20,55
3	13,08	8,81	78,11	22,71	2,04	75,25	0,55	15,93	83,52	26,16
4	15,35	9,18	75,47	27,09	1,58	71,33	0,30	17,71	81,99	31,27
5	17,55	9,59	72,86	30,07	1,44	68,49	0,73	19,99	79,27	34,71

Notamos para todos os sistemas estudados que com o aumento da composição global há um incremento na segregação dos componentes no sistema. Assim, a FS fica cada vez mais rica em polímero e pobre em eletrólito, enquanto a FI tem comportamento inverso. Este é um resultado comum para SAB formado por polímero e eletrólito [DE LEMOS, PATRÍCIO, DE ROCHA et al., 2011]. Ademais, como consequência da contribuição dos segmentos hidrofóbicos de PPO nos SAB formados por L64, a FS tem uma concentração menor de água que o observado pelos tradicionais

sistemas constituídos por polietileno glicol [PATRÍCIO et al., 2011]. Por outro lado, os SAB formados por F68 possuem uma baixa razão PPO/PEO, proporcionando uma FS com composição de água próxima aos SAB formados por polietileno glicol.

As curvas binodais para cada sistema em três diferentes temperaturas são mostradas abaixo na Figura 8.

Figura 8. Efeito da temperatura na posição da linha binodal dos diagramas de fase à 278,15 K (\blacktriangle), 288,15 K (\bullet) e 298,15 K (\blacksquare).



Observamos um efeito ínfimo da temperatura para os sistemas formados por L64 + sulfato de cobre e F68 + sulfato de ferro. Isso mostra que para estes sistemas a contribuição entrópica é o fator preponderante para a diminuição da variação da energia livre de Gibbs. Assim, nestes casos, a entropia é a força motriz para a separação de fases [SILVA et al., 2006]. Para os SAB formados por L64 + sulfato de ferro e F68 + sulfato de cobre existe um pequeno efeito da temperatura, onde o aumento da temperatura aumenta a região bifásica. Assim, o processo de separação de fases é endotérmico, portanto, novamente, a entropia é a força motriz do processo.

A inclinação da linha de amarração (STL – do inglês *slope of the tie line*) é um parâmetro que indica a relação entre a composição global e os volumes das fases. O

STL pode ser obtido pela regressão linear da linha de amarração. O STL calculado para cada sistema em cada temperatura é exibido abaixo na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de STL para os SAB nas temperaturas estudadas (283,15 K; 298,15 K e 313,15 K)

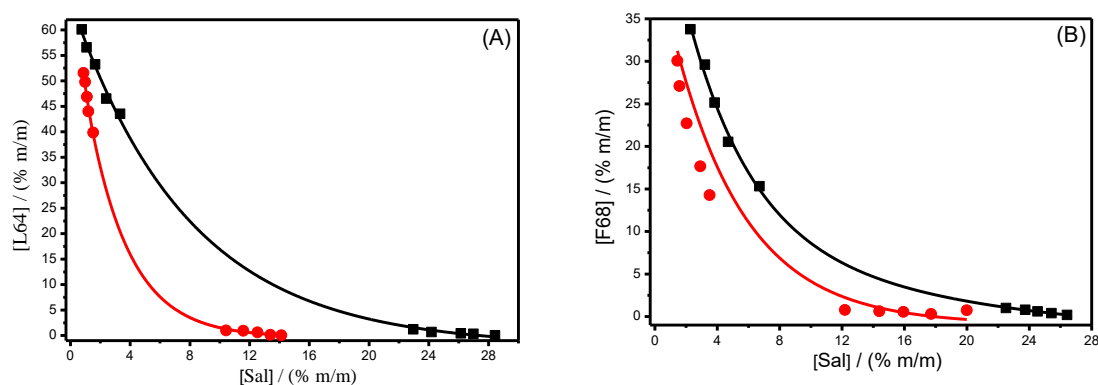
L64						
LA	CuSO₄			Fe₂(SO₄)₃		
	278,15 K	288,15 K	298,15 K	278,15 K	288,15 K	298,15 K
1	-2,98	-3,47	-4,15	-1,83	-1,99	-2,16
2	-3,06	-3,27	-3,99	-1,84	-1,97	-2,10
3	-3,04	-3,32	-4,36	-1,84	-1,96	-2,16
4	-2,98	-3,35	-4,04	-1,87	-1,98	-2,17
5	-2,99	-3,32	-3,88	-1,89	-1,98	-2,16

F68						
LA	CuSO₄			Fe₂(SO₄)₃		
	278,15 K	288,15 K	298,15 K	278,15 K	288,15 K	298,15 K
1	-1,55	-1,96	-2,43	-0,79	-0,81	-0,90
2	-1,48	-1,87	-2,31	-0,92	-0,93	-1,04
3	-1,59	-1,87	-2,12	-1,08	-1,07	-1,18
4	-1,66	-1,77	-2,01	-1,14	-1,20	-1,31
5	-1,58	-1,80	-1,98	-1,22	-1,28	-1,39

Observamos que um aumento da temperatura ocasiona um incremento no STL. Este comportamento é observado para outros sistemas formados por polímero e eletrólito. Entretanto, a dependência $T \times STL$ é mais pronunciada nos sistemas formados por L64, já que a razão PEO/PPO é maior neste copolímero do que no F68, o que torna o L64 mais hidrofóbico com o aumento de temperatura. Assim, um aumento da temperatura gera o deslocamento das moléculas de água da FS para a FI. A FS torna-se mais concentrada em polímero e a FI mais diluída.

A Figura 9 exhibe o efeito do cátion (Cu(II) ou Fe(III)) sobre a posição da linha binodal dos respectivos diagramas, à 298,15 K.

Figura 9. Efeito do cátion (Cu(II) (●) ou Fe(III) (■)) formador do SAB, utilizando sais de sulfato, à 298,15 K.



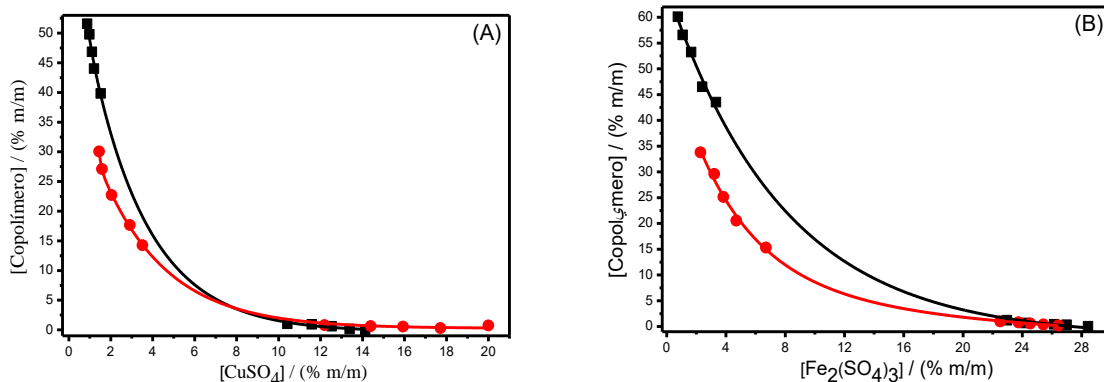
O processo de separação de fases foi estudado por da Silva e LoH [SILVA; LOH., 2000]. Eles utilizaram medidas calorimétricas para identificar as forças motrizes responsáveis pelo processo de separação de fases. A contribuição entálpica não é relevante para este processo, portanto sendo a entropia o fator preponderante. Neste modelo, chamado de pseudopolication, quando a macromolécula e o sal são misturados, os cátions interagem com os grupos PEO do polímero, desprendendo moléculas de água que soltavam a macromolécula; aumentando, portanto, a entropia do processo. O cátion interage com o polímero até um ponto de saturação, onde não há mais ganho entrópico; sendo mais favorável o sistema separar fases.

Para todos os sistemas em todas as temperaturas nota-se que o Cu(II) é mais eficiente para induzir a separação de fases. Assim, o Cu(II) interage menos com a macromolécula atingindo o ponto de saturação em menores concentração, sendo, portanto, mais efetivo para separar fase. O Fe(III) interagem mais fortemente com o

polímero, sendo necessário a adição de uma quantidade maior deste eletrólito para induzir a formação do sistema heterogêneo.

A Figura 10 mostra efeito do copolímero sobre a posição da linha binodal.

Figura 10. Efeito do copolímero (F68 (●) ou L64 (■)) formador do SAB à 298,15 K.



Observamos que o copolímero F68 é mais eficiente para induzir a separação de fases do que o L64. Portanto as interações entre o cátion e o F68 são menos efetivas do que com L64.

Portanto foi obtido diagramas de fases para os sistemas formados por L64 + sulfato de cobre (II) + água; L64 + sulfato de ferro (III) + água; F68 + sulfato de ferro (III) + água e F68 + sulfato de cobre (II) + água, em três diferentes temperaturas. Esses dados são inéditos e ampliam a gama de possibilidades de aplicação de SAB formados por copolímero + eletrólito + água.

4 – CONCLUSÃO

Foram obtidos novos dados de equilíbrio líquido-líquido para SAB formado por Copolímero tribloco (L64 e F68) e eletrólito (CuSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e água.

Observamos um efeito mínimo da temperatura, evidenciando que a separação das fases tem uma pequena contribuição entálpica. O cátion Cu^{2+} é mais eficiente que o cátion Fe^{3+} para induzir a separação de fases no sistema, pois com menores concentrações do cátion Cu^{2+} , há a obtenção do sistema heterogêneo. O cátion exerceu um forte efeito na posição da região bifásica do diagrama, enquanto a massa molar do copolímero mostra um efeito mínimo.

Assim, foi obtido novos diagramas de fases de SAB, ampliando a gama de possibilidades de aplicação destes sistemas. Os SAB se encaixam dentro dos princípios da química verde, tem um baixo custo e é eficiente sendo, portanto, uma técnica de extração com enormes possibilidades de aplicação no presente e no futuro.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Tratamento de efluente. Disponível em: Http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3669-efluentes-industriais#.V4_0BFQrLIU. Acessado em: 23/07/2016.

Educação ambiental. Disponível em: <Http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>. Acessado em: 23/07/2016.

Sustentabilidade. Disponível em: <Http://www.ufrgs.br/sustentabilidade/?p=235>. Acessado em: 23/07/2016

Poluição química. Disponível em : Http://www.suapesquisa.com/poluicaodaagua/poluicao_quimica.htm. Acessado em: 23/07/2016

Uda, T. Jacob, K.t. Hirasawa, M. *Science* 200, 289, 2326.

Klomkiao, S.; Benjakul, S.; Visessanguan, W.; Simpson, B. K.; Kishmura, H.; *Process Biochem.* 2005, 40, 3061.

Terreni, M.; Ubiali, D.; Pagani, G.; Hernandez-Justiz, O.; Fernandez- Lafuente, R.; Guisan, J. M.; *Enzyme Microb. Technol.* 2005, 36, 672.

Albertsson, P. A. Chromatography and Partition of Cells and Cell Fragments. *Nature* 1956, 177, 771-774.

Esmanhoto, E.; Kilikian, B. V.; *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2004, 807, 139

Rito-Palomares, M.; *J. Microbiol. Biotechnol.* 2002, 12, 535.

De Lemos, L.R; Patrício, P.R; Rodrigues, G.D; de carvalho, R.M.M; da Silva, M.C.H; Da silva L.H.M, *Fuuld Phase Equilibria* 2012, 205,19.

De Lemos, L.R; Santos, I.J.B; Rodrigues, G.D; Ferreira, G.M.D; da Silva, L.H.M, Silva, M.C.H; de carvalho, R.M.M; *Journal of chemical & engineerring.*

Li. H. Guo, F. Chang, Z.Li. D Wang, Z. *Journal of alloys and compounds*, 2006, 408-412,995.

Zvarova, T. I.; Shkinev, V. M.; Vorob'eva, G. A.; Spivakov, B. Ya.; Zolotov, Yu. A. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Microchim. Acta* 1984, 84, 449-458.

Ostwald, W.; Hertel, R. H. Kolloidchemische reaktionen zwischen solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten. II. *Kolloid Z. Z. Polym.* 1929, 47, 357-370.

Shahriari, S.; Taghikhani, V.; Vossoughi, M.; Kordi, A.A.S.; Alemzadeh, I.; Pazuki, G.R., *Fluid Phase Equilibria* 2010, 292, 80

Everberg, H.; Clough, J.; Henderson, P.; Jergil, B.; Tjerneld, F.; Ramirez, I.B.R., *Journal of Chromatography A* 2006, 1118, 244

Frerix, A.; Schonewald, M.; Geilenkirchen, P.; Muller, M.; Kula, M.R.; Hubbuch, J., *Langmuir* 2006, 22, 4282

Azevedo, A.M.; Gomes, A.G.; Rosa, P.A.J.; Ferreira, I.F.; Pisco, A.M.M.O.; Aires-Barros, M.R., *Separation and Purification Technology* 2009, 65, 14

De Lemos, L.R.; Patrício, P.R.; Rodrigues, G.D.; de Carvalho, R.M.M.; da Silva, M.C.H.; da Silva, L.H.M., *Fluid Phase Equilibria* 2011, 305, 19.

Patrício, P.R.; Mesquita, M.C.; da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H., *Journal of Hazardous Materials* 2011, 193, 311.

Mageste, A.B.; de Lemos, L.R.; Ferreira, G.M.D.; da Silva, M.D.H.; da Silva, L.H.M.; Bonomo, R.C.F.; Minim, L.A., *Journal of Chromatography A* 2009, 1216, 7623

Zaslavsky, B. Y. Aqueous Two-Phase Partitioning, Physical Chemistry and Bio-analytical Applications. Marcel Dekker, New York, 1995

Da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; Nascimento, K. S.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH, *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 1457-1461

Martins, J. P.; Carvalho, P. C.; da Silva, L. H. M., Coimbra, J. S. R., da Silva, M. C. H.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A. Liquid–liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures. *J. Chem Eng. Data* 2008, 53, 238-241

Zhou, Z.; Chu, B. *J. Colloid Interface Sci.* 1988, 126, 171.

Alexandridis, P. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1994.

Alexandridis, P.; Nivaggioli, T.; Hatton, T. A. *Langmuir*. 11, 1995, 1468-1476.

Nakashima, K.; Bahadur, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* 126, 2006, 75-96.

Gaucher, G.; Dufresne, M. H.; Sant, V. P.; Kang, N.; Maysinger, D.; Leroux, J. C. *J. Controlled Release*. 109, 2005, 169-188.

Oliveira, M. C.; Abreu Filho, M. A. N.; Pessôa Filho, P. A. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO-PPO-PEO. *Biochem. Enh J.* 2007, 37, 311-318.

Rogers, R. D.; Zhang, J. H Effects of increasing polymer hydrophobicity on distribution ratios of TcO^{4-} in polyethylene/poly(propylene glycol)-based aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. B* 1999, 680, 231-236.

Haraguchi, L. H.; Mohameda, R. S.; Loh, W.; Pessôa Filho, P. A. Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate. *Fluid Phase Equilibr.* 2004, 215, 1-15.

Ma, J. H.; Guo, C.; Tang, Y. L.; Wang, J.; Zheng, L.; Liang, X. F.; Chen, S.; Liu, H. Z. Salt-induced micellization of a triblock copolymer in aqueous solution: a 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy study. *Langmuir* **2007**, 23, 3075–3083.

L.H. Haraguchi, R.S. Mohamed, W. Loh, P.A. Pessoa, *Fluid Phase Equilibr*, 2004.

De Andrade, R.H.P Terras Raras, Sumário mineral 2012 – Departamento nacional de produção mineral, 2012.

Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.;

Haghtalab, A.; Mokhtarani, B.; J. Chem. Thermodyn. 2005, 37, 289.

Haraguchi, L. H.; Mohamed, R. S.; Loh, W.; Pessoa, P. A.; Fluid Phase Equilibr. 2004, 215, 1.

Zhi, W. B.; Song, J. N.; Ouyang, F.; Bi, J. X.; J. Biotechnol. 2005, 118, 157.

Shkinev, V. M.; Molochnikova, N. P.; Frenkel, V. Ya.; Spivakov, B. Y.; Myasoedov, B. F.; Zolotov, Y. A.; Radiokhimiya 1987, 29, 330

Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; Jezl, M. L.; Roden, D. M.; Rein, S. D.; Chomko, R. R. Em Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ion; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, 1995.

Rogers, R. D.; Bond; A. H.; Bauer, C. B.; Sep. Sci. Technol. 1993, 28, 139

Lemos, Leandro Rodrigues de; Patrício, Pamela da Rocha ; Rodrigues, Guilherme Dias ; Carvalho, Raquel Moreira Maduro de ; Silva, Maria C. Hespanhol da ; Silva, Luis Henrique Mendes da . Liquidâ "liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation. Fluid Phase Equilibria^{JCR}, v. 305, p. 19-24, 2011.

Patrício, Pamela da Rocha ; Mageste, Aparecida Barbosa ; de Lemos, Leandro Rodrigues ; de Carvalho, Raquel Moreira Maduro ; da Silva, Luis Henrique Mendes ; da Silva, Maria C. Hespanhol . Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+organic salts+H₂O and PPO+organic salts+H₂O aqueous two-phase systems. Fluid Phase Equilibria, v. 305, p. 1-8, 2011.

SILVA, M. C. H. ; SILVA, L. H. M. ; ÁMIM JÚNIOR, J. ; GUIMARAES, R. O. ; MARTINS, J. P. . Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixture of Triblock Copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄ or Li₂SO₄ or MgSO₄.. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 51, p. 2260-2264, 2006.

Silva, L. H. M.; Loh, W. Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10069–10073

Da Silva, L. H. M.; Loh, W.; Sistemas aquosos bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Quimica Nova* 2006, 29-6, 1345-1351.

Da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; Nascimento, K. S.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH, *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 1457-1461.

Rodrigues, G. D.; da Silva, M. D. H.; da Silva, L. H. M.; Paggiolli, F. J.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 62, 687-693.

Da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Júnior, J. A.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixture of Triblock Copolymers L35 and F68 with Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , or MgSO_4 . *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 2260-2264.


Anexo II – Certificado de apresentação no Sintegra - UFVJM 2014

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho “PN0329 - NOVOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR POLÍMERO E ELETRÓLITO.” de autoria de NEHANDER CARLOS MENDES FELISBERTO, AMANDA MARIA FERNANDES DE OLIVEIRA, LEANDRO RODRIGUES DE LEMOS foi apresentado na modalidade **POSTER** durante a **IV Semana da Integração: ensino, pesquisa e extensão**, realizada de 10 a 12 de junho de 2015, pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM.

Diamantina, 12 de junho de 2015.


Débora Fernandes de Melo Vitorino
 Presidente da Comissão Organizadora


Helen Rodrigues Martins
 Coordenadora da Comissão Científica

IV
Sim
fe
grq
 10.11.12
 junho
 CULTURA, IDENTIDADES E AMBIENTE



Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

