

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**RECUPERAÇÃO DE ÍONS DE COBRE POR SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS BASEADOS EM POLIETILENOGLICOL E SULFATO DE
SÓDIO UTILIZANDO IODETO DE POTÁSSIO COMO AGENTE
EXTRATOR**

Autor: Jaislan Kelvin Lima dos Santos

Orientadores: Prof. Dr. Ranyere Lucena de Souza

Prof. Dr. Álvaro Silva Lima

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

RECUPERAÇÃO DE ÍONS DE COBRE POR SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS
BASEADOS EM POLIETILENOGLICOL E SULFATO DE SÓDIO UTILIZANDO
IODETO DE POTÁSSIO COMO AGENTE EXTRATOR

Jaislan Kelvin Lima dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Dr. Ranyere Lucena de Souza

Dr. Álvaro Silva Lima

Dra. Cleide Mara Faria Soares

Dra. Isadora Monteiro Andrade Barreto

Dra. Poliane Lima Santos

ARACAJU, SE - BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

Santos, Jaislan Kelvin Lima dos

S231r Recuperação de ions de cobre por sistema aquosos bifásicos baseados em polietilenoglicol e sulfato de sódio utilizando iodeto de potássio como agente extrator / Jaislan Kelvin Lima dos Santos; orientação [de] Prof.º Dr.º Ranyere Lucena de Souza, Prof.º Dr.º Álvaro Silva Lima – Aracaju: UNIT, 2018.

59 f. il.: 30cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018

Inclui bibliografia.

1. Compostos metálicos. 2. Cobre. 3.Sustentabilidade. 4. Sistemas aquosos bifásicos. I. Santos, Jaislan Kelvin Lima dos. II. Souza, Ranyere Lucena de. (orient.). III. Lima, Álvaro Silva. (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 661.856:54-145.2.012

“Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo;
não temas, nem te espantes; porque o Senhor teu
Deus é contigo, por onde quer que andares.”

JOSUÉ 1:9

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por me abençoar, me livrar de todo o mal e me conceder saúde e capacidade para cumprir todas as tarefas propostas.

A minha família por me apoiar, estar sempre presente, seja nos momentos de alegria ou nos momentos de dificuldade, em especial aos meus avós maternos, Edileuza Lima da Silva e José Marinho da Silva, pois sempre fizeram o possível e o impossível para me ver bem, e por acreditarem em mim mesmo quando nem eu mesmo acreditava, vocês são os meus anjos na terra.

A minha namorada Ingrid R. Varjão por estar sempre ao meu lado, ser a minha melhor amiga e completar os meus dias da melhor maneira possível.

Aos meus verdadeiros amigos que sempre torceram por mim, acreditando na minha capacidade e confiando que possa alcançar os meus objetivos.

Aos meus orientadores, Prof. Ranyere L. de Souza e Prof. Álvaro S. Lima por todo o conhecimento transmitido, pela paciência e pela disposição em ajudar, além de abrir as portas do laboratório para mim e me receberem da melhor maneira possível.

Aos meus colegas dos laboratórios LPA/LEB por todos os momentos bons no ambiente de trabalho, toda a troca de conhecimento, companheirismo e acima de tudo as risadas, eu não teria chegado até aqui com tanta alegria se não fosse por vocês.

Aos órgãos CNPQ, CAPES e FAPITEC pelo apoio financeiro, que é de imensa importância para a realização do trabalho com tranquilidade.

A todos o meu muito obrigado!

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO 2.....	13
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo Geral.....	13
2.2 Objetivos Específicos.....	13
CAPÍTULO 3.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Cobre.....	14
3.2 Recuperação de metais.....	15
3.2.1 Processos mecânicos.....	15
3.2.2 Processos hidrometalúrgicos.....	15
3.2.3 Processos pirometalúrgicos.....	15
3.2.4 Processos eletrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos.....	17
3.3 Sistemas aquosos bifásicos.....	17
3.3.1 Diagrama de fases.....	18
3.3.2 Hidrofobicidade.....	21
3.3.3 Sistemas aquosos bifásicos para a extração de íons metálicos.....	22
3.3.4 Composição dos sistemas aquosos bifásicos.....	24
CAPÍTULO 4.....	26
4. ARTIGO.....	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases de um sistema aquoso bifásico, contendo a concentração dos componentes utilizados, regiões bifásica e monofásica, linhas de amarração e ponto crítico.....	18
Figura 2: Efeitos do volume de exclusão e <i>salting-out</i>	21
Figura 3: Estrutura molecular do polietilenoglicol.....	23
Figura 4: Estruturas moleculares do óxido de etileno e óxido de propileno, respectivamente.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diversos agentes extratores utilizados para a partição de íons metálicos.....	22
--	----

RESUMO

Os compostos metálicos são utilizados para uma grande quantidade de aplicações na indústria. O cobre, por exemplo, destaca-se por suas características de condução elétrica e térmica, isso desperta amplo interesse na sua obtenção. Porém, os métodos convencionais de obtenção do cobre causam muitos danos ao meio ambiente, além de serem considerados caros, sendo assim necessário desenvolver métodos mais sustentáveis de obtenção de metais. O presente trabalho avaliou a utilização de sistemas aquosos bifásicos para a recuperação de compostos metálicos, mais especificamente o cobre. Os sistemas aquosos bifásicos já são utilizados a algum tempo como método de extração e purificação de biomoléculas, e mais recentemente despertou o interesse da sua utilização na obtenção e recuperação de compostos metálicos. Eles caracterizam-se pela sua baixa complexidade, e por ser composto em sua maior parte de água, minimizando assim os danos ao meio ambiente. Nesse estudo, foram desenvolvidos sistemas aquosos bifásicos formados a partir de Polietilenoglicol (PEG) com diferentes massas moleculares (400 a 8000 mg.mol⁻¹) e sulfato de sódio, tendo o iodeto de potássio (KI) como agente extrator. Foram analisados parâmetros como a influência da massa molecular do polímero, concentração de sal e concentração do agente extrator. Os sistemas contendo 15% (m/m) de PEG 4000 + 12% (m/m) de Na₂SO₄ + 5% (m/m) de KI foram os mais eficientes na extração dos íons de cobre, chegando a uma eficiência de extração de cerca de 93,4 % ± 0,72 pela fase rica em PEG. O método proposto mostra-se eficiente na recuperação de íons metálicos.

Palavras Chave: compostos metálicos, cobre, sustentabilidade, sistemas aquosos bifásicos.

ABSTRACT

The metal compounds are used for a large number of applications in the industry. Copper, for example, stands out for its electrical and thermal conduction characteristics, which arouses wide interest in its obtaining. However, conventional methods of obtaining copper cause a great deal of damage to the environment, as well as being considered expensive, so it is necessary to develop more sustainable methods of obtaining metals. The present work suggests the use of biphasic aqueous systems for the recovery of metallic compounds, more specifically copper. Aqueous biphasic systems have been used for some time as a method of extracting and purifying biomolecules, and more recently has aroused the interest of their use in the obtaining and recovery of metal compounds. They are characterized by their low complexity, and by being composed mostly of water, thus minimizing damage to the environment. In our studies, we were able to develop two-phase aqueous systems formed from polyethylene glycol with different molecular weights (400 to 8000 mg.mol⁻¹) and sodium sulfate, with potassium iodide as the extracting agent. Parameters such as the influence of the molecular weight of the polymer, salt concentration and extractant concentration were analyzed. The systems containing 15 wt% PEG 4000 + 12 wt% Na₂ SO₄ + 5 wt% KI were the most efficient in extracting the copper ions, reaching an extraction efficiency of about 93.4% ± 0.72 by the PEG rich phase. The proposed method is efficient in the recovery of metallic ions.

Keywords: metallic compounds, copper, sustainability, aqueous two-phase systems.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia tem avançado amplamente com o passar do tempo, com isso, novos produtos eletrônicos estão surgindo no mercado, porém o intenso avanço tecnológico reduz bastante o tempo de uso desses produtos, aumentando assim o descarte dos mesmos. Um dos problemas disso é que os eletrônicos em geral possuem compostos metálicos na sua composição, e na maioria das vezes o descarte é feito de maneira indevida, em lixos comuns. Portanto, recuperar compostos metálicos se tornou de interesse econômico e ambiental, tendo em vista a possibilidade de reutilização de metais em novos componentes.

Os metais são amplamente usados na indústria especialmente devido ao seu potencial, podendo ser aplicado de diversas maneiras como em placas metálicas, condução elétrica, pilhas e baterias recarregáveis e produção de latas e utensílios. Existem metais mais duros, mais leves, melhores condutores de eletricidade, mais maleáveis. Como exemplo, pode-se citar o cobre, que é usado amplamente como condutor de eletricidade em fios e componentes elétricos. O lítio por sua vez é utilizado em baterias recarregáveis ou em pilhas alcalinas, já o zinco é usado na produção de latas e na galvanização de outros metais.

Assim, dada a importância dos metais no setor industrial é necessário que sua viabilização seja alcançada por técnicas que garantam o mínimo de impacto possível, entretanto as principais técnicas de extração e recuperação de metais que se destacam por envolver tanto a queima de compostos (pirometalurgia) a altas temperaturas (acima de 1000°C), que causa a liberação de uma imensa quantidade de gases nocivos ao meio ambiente, quanto a utilização de solventes orgânicos em meio aquosos (hidrometalurgia). A hidrometalurgia, que apesar de ser menos impactante ao meio ambiente ainda propicia a geração de efluentes contaminados devido ao grande volume de solventes orgânicos.

Assim, a utilização de técnicas não convencionais para a extração/recuperação de íons metálicos, utilizando sistemas aquosos bifásicos (SAB) é proposto. SAB é uma técnica de separação líquido-líquido baseada na formação de duas fases aquosas devido à incompatibilidade de dois componentes que pode ser um polímero/sal. Esta técnica é reconhecidamente aplicada com sucesso para a separação/purificação/concentração de analitos de origem orgânica e inorgânica. O uso de SAB aplicados para a recuperação de íons metálicos, geralmente ocorre utilizando sistemas formados por polímeros funcionalizados ou utilizando

extratantes. Estas estratégias, geralmente envolvem o uso de processos adicionais para a funcionalização de polímeros (tais como o L35 e L64, chamados copolímeros tribloco) que ocasionam o aumento de custo dos constituintes e conseqüentemente para o processo de recuperação. O uso de extratantes como o PAN (1-nitroso-2-naphtol) foram realizados com eficiência em SAB, entretanto podem representar um aumento do custo do processo além de ter algum nível de toxicidade ao ser humano e meio ambiente. Portanto, a busca por constituintes e agentes extratores de baixo custo e que atenda aos princípios da “química verde” ainda são um desafio.

Assim, o presente trabalho propôs o uso de SAB formados por polímeros e sais utilizando iodeto de potássio como agente extrator para a recuperação do íon cobre. Desta forma, pela primeira vez é verificado a influência de iodeto de potássio na formação de SAB e sua contribuição para a extração do íon cobre. Além disso, o efeito da massa molecular do polímero (PEG 400, PEG 1000, PEG 1500, PEG 4000 e 8000 g.mol⁻¹) e da concentração de sal foram também investigados. Portanto, sistemas aquosos bifásicos têm apresentado resultados promissores como método alternativo de extração metálica, sendo ainda necessário muitas pesquisas para o profundo conhecimento do método proposto.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a recuperação e partição do íon metálico cobre utilizando sistemas aquosos bifásicos baseados em diferentes polímeros, sal inorgânico e agente extrator.

2.2 Objetivos Específicos

- Construir diagramas de fases formados por polímeros (polietilenoglicol, PEG 400, PEG 1500, PEG 4000, PEG 6000 e PEG 8000 g/mol), sulfato de sódio (Na_2SO_4), e iodeto de potássio utilizados como agente extrator (KI, a 5% m/m);
- Definir parâmetros como curva binodal, linhas de amarração e composição dos sistemas, para os novos SABs com a adição do agente extrator;
- Determinar a partição do agente extrator (KI) nos sistemas propostos;
- Determinar os parâmetros de extração (coeficiente de distribuição, eficiência de recuperação para o íon cobre);
- Avaliar a influência de parâmetros específicos, tais como comprimento da cadeia polimérica, composição das fases, comprimentos das linhas de amarração e pH com o intuito de otimizar a eficiência de extração pelo modelo proposto;

Capítulo 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo será apresentada a revisão bibliográfica referente ao estudo de sistemas aquosos bifásicos - SABs na recuperação de metais. Pois os metais são importantes elementos na realização de diversos processos industriais, além de serem necessários para a obtenção de diversos materiais como pilhas e baterias, presentes no dia a dia das pessoas.

Portanto, será comprovada a eficiência do método proposto, além da abordagem científica que motivou a realização do presente estudo e os benefícios que podem ser obtidos com a utilização dos SABs.

3.1 Cobre

Acredita-se que a utilização do cobre pelo homem iniciou há mais de 7000 anos, contribuindo para o progresso da humanidade ao longo do tempo. Tem-se indícios da sua utilização no Oriente Médio e América Pré-colombiana em armas e ferramentas. Hoje, o cobre é um dos metais mais importantes e utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias, sendo o mais utilizado em equipamentos e sistemas elétricos, como geradores, transformadores, fios, cabos condutores, placas de circuito impresso, devido a sua excelente condutividade elétrica e térmica, flexibilidade, baixo custo e resistência a corrosão. Além de ser utilizado nas aplicações tecnológicas, o cobre também pode ser utilizado em obras de arte, moedas, tubulações, devido a sua resistência a corrosão, e em fogos de artifício devido a possibilidade de obter-se a coloração azul. O íon de cobre também está presente no organismo humano, sendo necessária uma ingestão de 2 a 5 mg por dia, desempenhando um importante papel na prevenção de doenças como anemia, doenças ósseas e danos celulares (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Quanto as suas características químicas e físicas, o cobre possui um ponto de fusão de 1085 °C e densidade de 8,94 g/cm³. Devido a sua reatividade, é encontrado geralmente associado a outros compostos, ou seja, em forma de minérios como a calcocita (Cu₂S), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄) e tenorita (CuO) (USGS, 2015).

Entre os principais produtores destacam-se o Chile, sendo esse o maior produtor mundial, seguido por Estados Unidos, Peru, China, Austrália e Indonésia. Em 2014 foram produzidas

22,48 toneladas de cobre refinado. A produção brasileira nesse mesmo ano correspondeu a 1% da produção mundial, cerca de 236.685 toneladas (BRASIL, 2015).

Portanto, devido ao interesse mundial pelo cobre, há um forte incentivo em desenvolver eficientes métodos de recuperação para esse metal, visando diminuir custos de obtenção e diminuir o impacto ambiental causado pela produção do cobre e geração de resíduos (LEMOS *et al*, 2012).

3.2 Recuperação de metais

Na maioria das vezes o processo primário de obtenção de metais é realizado em minas, porém os metais não são obtidos na sua forma iônica ou nativa, sendo consequentemente extraídos juntamente de outros compostos, e havendo assim a necessidade de processos de extração mais avançados do que os mecânicos (britagem, moagem, entre outros), primariamente utilizados.

3.2.1 Processos mecânicos

Os processos mecânicos são os métodos mais utilizados para a reciclagem de compostos metálicos. Caracterizam-se por serem um processo inicial de recuperação, pois geralmente necessitam de outros processos mais completos e eficientes para a obtenção do metal de interesse e geralmente funcionam como um pré-tratamento para os procedimentos posteriores de recuperação. Esse processo se caracteriza por possuir inúmeras etapas como o desmantelamento e corte, cominuição, separação granulométrica, separação magnética, por densidade e eletrostática. O desmantelamento é ato de desmonte das peças maiores dos equipamentos eletrônicos, separando assim os metais de interesse de outros compostos como plásticos e cerâmicos. A cominuição tem o objetivo de diminuir o tamanho das partículas dos compostos. Na separação magnética, os componentes restantes são submetidos a imãs, enquanto na separação eletrostática faz-se o uso de corrente elétrica, induzindo os materiais de diferentes condutividades (ZENG *et al*, 2012).

3.2.2 Processos hidrometalúrgicos

Os métodos hidrometalúrgicos se apresentam como uma alternativa utilizada para a recuperação de metais provenientes de componentes eletrônicos. Eles envolvem a dissolução de metais em meio alcalino e ácido, para isso utilizam-se vários compostos como ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), além de reagentes como cianeto,

haletos, tiosulfato, tiourea (JADHAV e HOCHENG, 2015). Geralmente os processos que envolvem a recuperação de metais utilizando a hidrometalurgia são realizados em dois passos, num primeiro momento os metais são lixiviados em solução ácida ou alcalina, para, num segundo momento serem purificados por métodos como precipitação, cimentação, absorção, troca iônica ou utilizando solventes. A recuperação de metais através de placas de circuito impresso pode exemplificar a combinação de dois métodos já citados, num primeiro momento ocorre o desmonte das placas e a separação dos componentes metálicos dos não-metálicos, posteriormente os metais obtidos são submetidos a soluções aquosas contendo solventes para a recuperação final e purificação dos metais. Trazendo para um exemplo prático, a obtenção de cobre através de placas de circuito impresso pode ser feita utilizando-se ácido sulfúrico como reagente na presença do hidróxido de hidrogênio (BIRLOAGA *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2011).

Os métodos hidrometalúrgicos destacam-se por serem métodos mais precisos, facilmente controlados e menos tóxicos a natureza se comparados com os métodos pirometalúrgicos, por exemplo. Porém, ainda assim são métodos caros, tendo em vista a complexidade dos processos e reagentes utilizados, além de produzirem efluentes tóxicos ao meio ambiente. Mais recentemente tem-se adotado processos biometalúrgicos, que consistem na interação entre microrganismos e os metais de interesse. Esses processos são mais simples que os citados anteriormente, apresentam menor custo e simplicidade de operação. Porém, são necessários longos períodos de exposição dos metais aos microrganismos, o que limita o método (BEHNAMFARD *et al.*, 2013).

3.2.3 Processos pirometalúrgicos

Os processos pirometalúrgicos utilizam o calor para a obtenção de compostos metálicos, para isso são utilizadas fornalhas a altíssimas temperaturas (acima de 1000 °C), com isso o carbono torna-se o agente redutor dos metais, oxidando assim as impurezas e os subprodutos, esse processo é denominado pirólise. Como principais desvantagens, esse método produz gases tóxicos a atmosfera, além de necessitar de uma grande quantidade de energia para a realização do processo. O processo é eficiente na obtenção de metais a partir de placas de circuito impresso, por exemplo, uma vez que os materiais poliméricos presentes nas placas volatilizam primeiro, restando apenas escórias ricas em metais que posteriormente serão purificados (CUI e ZHANG, 2008).

Em estudos recentes, LONG *et al.* (2010) realizaram um processo de obtenção de metais através de placas de circuito impresso (PCB's), utilizando uma combinação entre os métodos mecânicos e pirometalúrgicos, para isso, foi utilizada a chamada pirólise a vácuo. Segundo os autores, o método proposto apresentou baixo impacto ambiental. Segundo a mesma linha de pesquisa, ORTUÑO *et al.* (2014) fizeram a caracterização dos gases obtidos devido a pirólise dos componentes eletrônicos para a posterior obtenção dos metais, enquanto HAO *et al.* (2014) propuseram a pirólise de placas de circuito impresso misturadas a carvão.

3.2.4 Processos eletrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos

Os processos eletrometalúrgicos se caracterizam pela obtenção do metal de interesse puro, uma vez que se utilizam técnicas envolvendo reações eletroquímicas por transferência de cargas entre eletrodos presentes em uma solução composta pelo metal de interesse, por esse fato os processos eletrometalúrgicos podem estar associados aos processos hidrometalúrgicos. Esse processo é importante principalmente para a recuperação de metais preciosos (ouro, prata, paládio) que geralmente estão em pequenas quantidades nos eletrônicos (FOGARASI *et al.*, 2014; JAYAKUMAR *et al.*, 2011).

Já os processos biohidrometalúrgicos envolvem a ação de micro-organismos para a solubilização dos metais. Esse processo vem ganhando cada vez mais destaque nas pesquisas que envolvem a recuperação de metais, devido à escassez de tecnologias baratas e limpas. Porém, ainda são poucas as pesquisas que envolvem esse processo. Uma limitação desse processo é a necessidade de exposição por longos períodos dos metais aos microorganismos (CUI e ZHANG, 2008).

3.3 Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs)

Com o interesse da indústria em desenvolver novos métodos de recuperação de metais, tendo em vista o apelo mundial pela sustentabilidade, os sistemas aquosos bifásicos surgiram como uma interessante alternativa tendo em vista os métodos convencionais de recuperação já citados no presente trabalho.

Os sistemas aquosos bifásicos são conhecidos desde o final do século XIX, mais precisamente no ano de 1896. O responsável pela descoberta foi Beijerinck, quando em seus experimentos observou uma separação espontânea em duas fases distintas de uma solução contendo gelatina e amido, mais tarde ficou evidente que os sistemas aquosos bifásicos são

obtidos a partir da mistura de compostos a certas concentrações críticas, formando assim duas fases imiscíveis (BEIJERINCK, 1896). Desde então iniciaram-se os estudos envolvendo sistemas aquosos bifásicos. Já na década de 50, Albertsson obteve sucesso em seus experimentos quando utilizou os referidos sistemas para a separação de biomoléculas em meio aquoso (ALBERTSSON, 1958). Desde então, os estudos envolvendo sistemas aquosos bifásicos vem apresentando importante crescimento e resultados satisfatórios, quanto a separação de biomoléculas (ASENJO e ANDREWS, 2012; MATOS *et al.*, 2014), além de mais recentemente serem utilizados para a recuperação de compostos não orgânicos, como metais (KHAYATI e MOHAMADIAN, 2017; LEMOS *et al.*, 2012; ROGERS *et al.*, 1993). Entre os principais componentes dos sistemas aquosos bifásicos, destacam-se os polímeros (PEG, PEO, dextrana), sais inorgânicos (Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e solventes orgânicos (acetonitrila, etanol) e líquidos iônicos (IQBAL *et al.*, 2016).

3.3.1 Diagrama de fases

Os diagramas de fases são ferramentas essenciais no conhecimento e preparo dos sistemas aquosos bifásicos, eles determinam a que concentrações os compostos utilizados resultarão na formação de fases distintas. Esses diagramas podem ser expressos em razões molares ou mássicas e através deles, serão definidas as composições das fases de topo e fundo, respectivamente. A união dos pontos de composição das fases gera linhas denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*, onde abaixo da linha tem-se a região monofásica e acima da mesma a região bifásica. Outro elemento que pode ser obtido no diagrama é o chamado ponto crítico, onde nesse ponto a composição das fases são iguais, consequentemente tem-se o mesmo volume tanto da fase de topo, quanto da fase de fundo (ZASLAVSKY, 1995). A posição do ponto crítico define a simetria do diagrama. A Figura 1 a seguir demonstra o aspecto de um diagrama de fases (SOUZA, 2014).

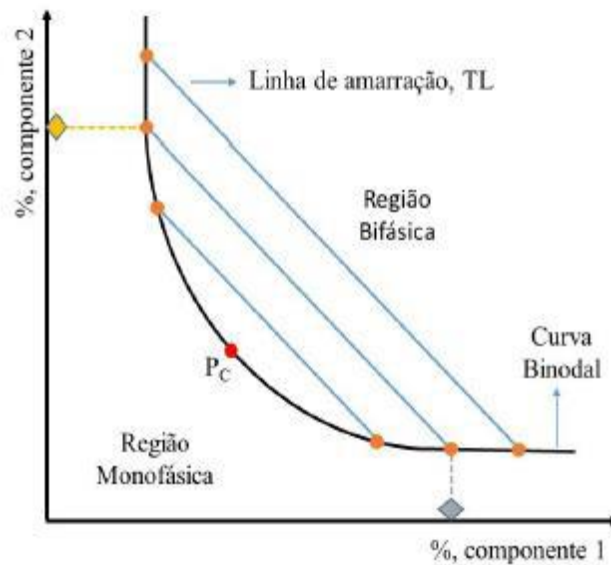


Figura 1 - Diagrama de fases de um sistema aquoso bifásico, contendo a concentração dos componentes utilizados, regiões bifásica e monofásica, linhas de amarração e ponto crítico (SOUZA, 2014)

Como demonstra a Figura 1, o gráfico cartesiano define a que concentrações o sistema será bifásico. Nesses sistemas, a quantidade de água é bastante elevada, chegando a representar cerca de 80% em massa. Porém, as concentrações obtidas analisando o gráfico não levam em consideração a quantidade de água adicionada ao sistema (SOUZA, 2014).

O processo de obtenção do diagrama de fases mais utilizado é o da titulação, que no geral é um processo simples e eficaz, porém, demanda muita atenção da pessoa que manuseará os compostos, pois pode acarretar erros significativos implicando incertezas na determinação da composição das fases. O processo consiste em adicionar gota a gota uma solução aquosa contendo o primeiro constituinte em outra solução aquosa contendo o segundo constituinte até que a nova solução obtida apresente aspecto turvo, em seguida adiciona-se água pura à solução até que a mesma apresente aspecto límpido e transparente. Os pontos de mudança de aspecto são anotados e enfim o diagrama é construído (GLYK *et al.*, 2014).

Existem modelos matemáticos que correlacionam os pontos experimentais de um determinado sistema aquoso bifásico. O principal deles é o proposto por MERCHUCK (1998) que propôs um modelo (Equação 1) com três parâmetros ajustáveis.

$$w_1 = A \exp[(Bw_2^{0,5}) - (Cw_2^3)] \quad (1)$$

O método de Merchuck *et al.* (1998), também é utilizado para a determinação das linhas de amarração ou *tie-lines* (TL), onde cada TL é definida pela chamada regra da alavanca. Onde a determinação das *tie-lines* segue a resolução das equações abaixo.

$$Y_T = \left(Y_m / \alpha \right) - \left((1 - \alpha) / \alpha \right) Y_F \quad (2)$$

$$X_T = \left(X_m / \alpha \right) - \left((1 - \alpha) / \alpha \right) X_F \quad (3)$$

$$Y_T = f(X_T) \quad (4)$$

$$Y_F = f(X_F) \quad (5)$$

Em que $f(X)$ é a função que representa a binodal, M, T e F simbolizam a mistura, fase de topo e fase de fundo, respectivamente, e α é a razão entre a massa de topo e a massa total da mistura.

Outro parâmetro extremamente importante para o total conhecimento do sistema é o comprimento das linhas de amarração (TLL), definido pela equação 6 a seguir.

$$TLL = [(\Delta w_1)^2 + (\Delta w_2)^2]^{0,5} \quad (6)$$

Em que Δw_1 e Δw_2 são a diferença de concentração dos componentes entre as fases.

Seguindo a sequência de passos para a determinação da eficiência do método, após o conhecimento de todos os parâmetros a serem utilizados, as concentrações dos constituintes do sistema e a construção e separação dos sistemas em si, faz-se necessário a aplicação de métodos de quantificação da recuperação da molécula de interesse pelas fases. Para isso é imprescindível o cálculo do coeficiente de partição (K), uma grandeza adimensional que descreve a proporção entre a concentração da molécula na fase de topo e na fase de fundo. A descrição matemática do coeficiente de partição está apresentada na equação 7.

$$K = \frac{[C_T]}{[C_F]} \quad (7)$$

Onde $[C_T]$ e $[C_F]$ são as concentrações das moléculas nas fases de topo e fundo, respectivamente.

Por fim, é definida a recuperação da molécula alvo pelas fases do sistema através das equações 8 e 9, descritas abaixo.

$$R_T = 100 / \left(1 + \left(\frac{1}{R_V K} \right) \right) \quad (8)$$

$$R_B = 100 / (1 + R_V K) \quad (9)$$

Onde R_T e R_B são a recuperação da molécula pelas fases de topo e fundo, respectivamente, e R_V é a razão entre o volume da fase de topo e o volume da fase de fundo (PRINZ *et al.*, 2014; VENTURA *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2013).

3.3.2. Hidrofobicidade

A hidrofobicidade das fases influencia diretamente na extração da molécula alvo pela fase de interesse, uma vez que existem moléculas mais hidrofóbicas e mais hidrofílicas. A princípio pode-se pensar que o sistema como um todo é hidrofílico, uma vez que existe grande quantidade de água presente, porém fases ricas em polímero, por exemplo, apresentam uma maior hidrofobicidade se comparadas a fases ricas em sal. Portanto, se a molécula de interesse é mais hidrofóbica, conseqüentemente ela migrará para a fase polimérica do sistema, o contrário ocorrerá se a molécula tiver um caráter mais hidrofílico. Esse parâmetro pode ser manipulado com o objetivo de otimizar a extração de diversas moléculas por sistemas aquosos bifásicos. O aumento da cadeia polimérica, ou da concentração do polímero, torna o sistema mais hidrofóbico (ASENJO e ANDREWS, 2012; PRINZ *et al.*, 2014).

Outro efeito relacionado a hidrofobicidade do sistema é o chamado *salting-out*, quando a concentração da fase iônica (rica em sal) é elevada, demandando assim uma grande quantidade de água para dissolvê-la, favorecendo assim a migração da molécula de interesse para a fase mais hidrofóbica (HACHEM *et al.*, 1996).

BABU (2008) realizou estudos de extração de biomoléculas utilizando sistemas aquosos bifásicos, e variou o peso molecular da fase polimérica (PEG 1500, 4000, 6000 e 20000 mg.mol⁻¹). Ele observou que a medida que a concentração do PEG aumentava o coeficiente de partição diminuía, pois a molécula alvo tinha menos espaço para ocupar na fase polimérica. Ele realizou também um balanço entre as concentrações das fases, levando em consideração tanto o efeito de volume de exclusão promovido pelo PEG quanto o efeito *salting-out* promovido pelo sal (Figura 2), e concluiu que o sistema contendo PEG 1500 apresentou melhor recuperação e pureza da sua biomolécula. Em (a) pode-se observar um sistema típico formado entre polímero e sal. A partir do momento em que a concentração da fase polimérica é aumentada (b) observa-se também um aumento do volume da mesma e maior efeito do volume de exclusão para a fase

salina. Já em (c) o efeito do volume de exclusão ocorre por outro motivo, uma vez que a cadeia polimérica ou peso molecular é aumentado, o volume da fase hidrofóbica é diminuído, expulsando assim a molécula de interesse para a fase oposta. Em (d) o que está sendo observado é o efeito *salting-out* promovido pela necessidade de solubilização do sal. E por fim em (e) pode-se notar a combinação entre os efeitos de volume de exclusão e *salting-out* afetando assim a partição da molécula pelas fases.

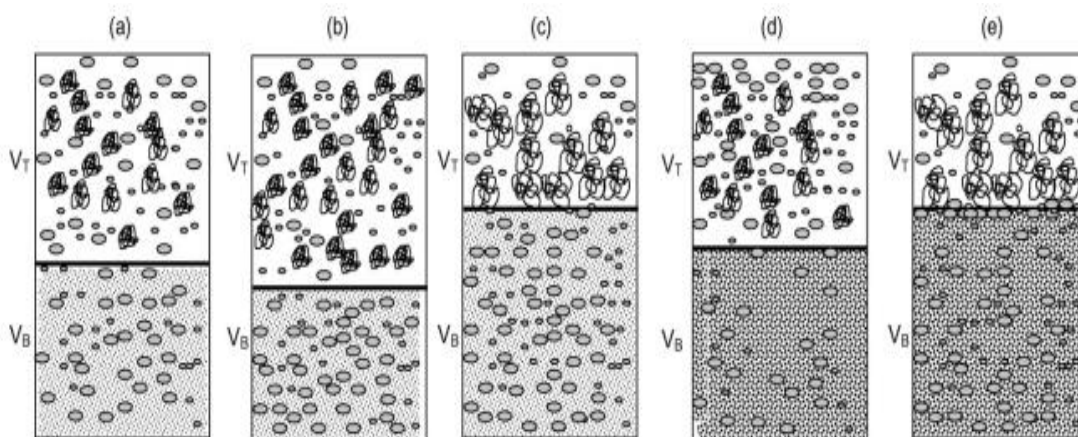


Figura 2 – Efeitos do volume de exclusão e *salting-out* (BABU *et al.*, 2008)

3.3.3 Sistemas aquosos bifásicos para a extração de íons metálicos

O sistema aquoso bifásico já é uma técnica consolidada no que se refere a extração de biomoléculas. Porém, em estudos mais recentes realizados por Rogers (1993), utilizou-se do mesmo como potencial método para a extração de diversos íons metálicos. Geralmente os sistemas utilizados são os compostos por polímero + sal, devido a sua simplicidade, boa formação de fase e harmonia com os princípios da química verde.

Geralmente a extração de íons metálicos utilizando sistemas aquosos bifásicos podem ocorrer de três maneiras distintas: Na ausência de um agente extrator, na presença de um agente extrator solúvel em água, na presença de um complexante ligado ao polímero. Os agentes extratores são compostos que estão relacionados a extração da molécula de interesse de uma fase para outra, enquanto os complexantes formam complexos metálicos que migram para a fase de interesse. O tipo de extração mais utilizada é com a utilização de complexantes solúveis em água com maior afinidade pela fase polimérica, estando eles relacionados diretamente com a concentração utilizada (SILVA *et al.*, 2006).

Um fato sobre a utilização de sistemas aquosos bifásicos para a extração de íons metálicos é que até agora existem muitos estudos relacionando a influência do sal na extração, em

contrapartida ainda pouco se estuda a interação entre a molécula de interesse e a fase polimérica. Na ausência de um agente extrator a maioria dos cátions metálicos tendem a migrar para a fase rica em sal, com exceção de alguns compostos como o percenato (TcO_4^-), por exemplo, que foi o primeiro íon metálico observado a migrar para a fase rica em polímero. Uma descoberta interessante, já que o íon Tc^{3+} é utilizado na medicina nuclear. Posteriormente, ROGERS (2006) observou que o coeficiente de partição do percenato está diretamente relacionado a fatores como a massa molecular do polímero, concentração e natureza do sal. Porém, o fenômeno de migração dos íons para a fase polimérica ainda é pouco estudado.

A baixa quantidade de íons metálicos que migram da fase rica em sal para a fase polimérica incentivou estudos e o desenvolvimento de estratégias como a adição de compostos que auxiliassem esse tipo de extração. A tabela 1 mostra alguns agentes extratores utilizados para a extração de diversos íons metálicos (ROGERS *et al.*, 1993; 1995; 1996).

Tabela 1 – Diversos agentes extratores utilizados para a partição de íons metálicos (SILVA *et al.*, 2006)

Agente extrator	Íons metálicos estudados
AC	Th^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} , Eu^{3+} , Cm^{3+} , Bk^{3+} , Cf^{3+} , Es^{3+} , Ce^{3+} e Np^{5+}
DHPMIAA	Eu^{3+} e Am^{3+}
Éter 12-coroa-4	Sr^{2+} e Am^{3+}
Éter 15-coroa-5	Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Am^{3+} , Pu^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} e Am^{3+}
Éter 18-coroa-6	Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} e Am^{3+}
Fluoreto	Nb^{5+} , Ti^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} e Cd^{2+}
Iodeto	In^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^+ , Sb^{3+} , TI^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ e Hg^{2+}
NH_3	Cr^{6+}
NH_4SCN	Mo^{5+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , In^{3+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hf^{4+} , Sc^{3+} e Li^+
Sal de nitroso R	Fe^{3+}

Uma característica desses agentes extratores presentes na tabela 1 é que a sua utilização resulta em elevados coeficientes de partição, ou seja, migração para a fase polimérica, além de que os complexos formados entre eles e os íons metálicos são bastante estáveis.

Existe outro tipo de agente extrator menos comum que também apresenta capacidade de complexar metais, são eles derivados de polímeros e, portanto, possuem maior afinidade a própria fase polimérica (SILVA *et al.*, 2006).

3.3.4 Composição dos sistemas aquosos bifásicos

Os constituintes que compõem os sistemas aquosos bifásicos devem ser selecionados cuidadosamente, uma vez que a composição do sistema altera o comportamento das moléculas presentes no sistema. Dentre os principais constituintes dos sistemas aquosos bifásicos utilizados estão os polímeros, sais orgânicos, sais inorgânicos, solventes orgânicos e líquidos iônicos, cada um escolhido de acordo com a característica da molécula presente (FREIRE *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2014; GLYK *et al.*, 2014).

Os processos de extração utilizando sistemas aquosos bifásicos mais utilizados são os compostos por polímeros e sais devido a sua simplicidade e facilidade na formação de fases. Entre os polímeros mais utilizados pode-se destacar o polietilenoglicol (PEG), já os sais mais utilizados são o citrato de sódio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio (RUIZ-RUIZ *et al.*, 2012).

O polietilenoglicol (Figura 3) é tido como uma molécula simples produzido em diferentes massas moleculares variando de centenas a milhares de Daltons, porém é de grande interesse para a indústria devido a sua aplicabilidade e capacidade de exclusão de outros polímeros em ambientes aquosos, além de não ser tóxico a certas concentrações e apresentar boa solubilidade em água, também pode formar complexos com compostos metálicos e possui um grande volume de exclusão em água (GUAN *et al.*, 1992).

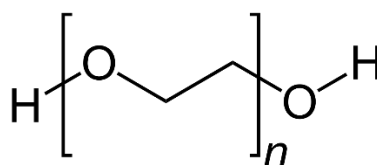


Figura 3 – Estrutura molecular do polietilenoglicol

Existe também uma classe de polímero utilizada em sistemas aquosos bifásicos denominada copolímeros tribloco. As macromoléculas dos polímeros são formadas através da união de moléculas menores denominadas monômeros. Quando a repetição da cadeia polimérica é feita através de tipos de monômeros diferentes dá origem aos copolímeros. Como exemplo, pode-se citar o poli(óxido de etileno) (PEO) que é composto por dois tipos diferentes de monômeros, o óxido de etileno (EO) e o óxido de propileno (PO) (Figura 4), e é utilizado amplamente na extração e recuperação de íons metálicos (ALEXANDRIDIS e HATTON, 1995).

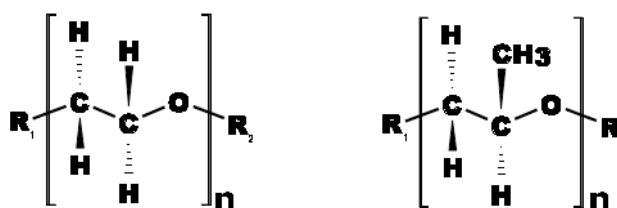


Figura 4 – Estruturas moleculares do óxido de etileno e óxido de propileno, respectivamente.

A principal característica dos polímeros é a sua capacidade hidrofóbica de acordo com o comprimento da cadeia polimérica ou variação da massa molecular, porém ainda existem poucos trabalhos que avaliam a influência da massa molar média sobre a extração de íons metálicos (PATEL *et al.*, 2010; VIRTUOSO *et al.*, 2012).

A escolha do sal é outro fator fundamental no sucesso da extração de moléculas utilizando sistemas aquosos bifásicos. Normalmente, essa escolha obedece ao que se conhece por série de Hofmeister, que determina a capacidade do sal em realizar os fenômenos de *salting-in* e *salting-out* ligados a hidratação das moléculas. Portanto, sistemas envolvendo polímeros e sal já são utilizados desde os anos 80 para a extração e purificação de biomoléculas e mais recentemente para a extração de compostos metálicos, devido aos fatores que podem ser alterados otimizando a obtenção da molécula alvo. Entre as principais vantagens destacam-se a capacidade de formação de fases, baixa tensão interfacial e baixo custo (STURESSON *et al.*, 1990).

Capítulo 4

No presente capítulo será apresentado em forma de artigo científico, obtido através dos resultados no decorrer de 2 anos de pesquisas relacionadas ao uso de sistemas aquosos bifásicos compostos de polímeros e sal inorgânico para a extração de íons metálicos, utilizando iodeto de potássio como agente extrator. O artigo está organizado conforme as normas estabelecidas pelo periódico escolhido para posterior publicação.

ARTIGO - Recovery of Cu(II) ions in aqueous two-phase systems based polyethylene glycol and sodium sulfate using potassium iodide as a extractant

4. ARTIGO

Recovery of Cu(II) ions in aqueous two-phase systems based polyethylene glycol and sodium sulfate using potassium iodide as a extractant

Jaislan K. L. Santos^a, Brendo M. Borges^a, Yecid P. Jimenez^c, Cleide M. F. Soares^{a,b}, Álvaro S. Lima^{a,b}, Ranyere L. de Souza^{a,b*}.

^aUniversidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas 300, Farolândia, 49030-270, Aracaju SE, Brazil.

^bInstituto de Tecnologia e Pesquisa, Av. Murilo Dantas 300 – Prédio do ITP, Farolândia, 49030-270, Aracaju SE, Brazil.

^cDepartment of Chemical and Mineral Process Engineering, University of Antofagasta, Av. Angamos 601, Antofagasta, Chile.

* To whom correspondence should be addressed:

Tel: +55 7932182115; Fax: +55 7932182190; e-mail address: ranyere_souza@itp.org.br

ABSTRACT

This work proposes the use of aqueous two-phase system based on polyethylene glycol (PEG) with different molar mass (400, 1000, 1500, 4000, 6000 and 8000 mg.mol⁻¹) and sodium sulfate having potassium iodide as extracting agent and verified an effect of the polymer molecular weight in the extraction and phase formation. The Cu (II) migrated preferentially ($D_M = 25 \pm 2.8$) to the top phase (PEG-rich phase), and the recovery reached 93.4 % $\pm$ 0.72 in system composed of 15 wt% PEG 4000 + 12 wt% Na₂SO₄ + 5 wt% KI. Some factors such the influence of molar mass of the polymer, salt and potassium iodide concentrations were studied. According to the results, it is evident that the proposed method is efficient for the copper ions recuperation.

Key words: Aqueous two-phase systems, metallic ion recovery, cooper, polymer, salt.

1. Introduction

In the last decades, computational technology has allowed the rapid development of new electronic devices, increasing the speed of replacement of obsolete equipment and consequently the generation of electronic waste, which contain a vast array of metallic ions. Many of these metals have interesting characteristics for the industry and have high economic value (HUANG, 2009). Copper, for example, is widely used due to its varied properties for different technological applications, such as in electrical materials, transportation and industrial machines, which are produced at a higher rate every day (KHAYATI *et al.*, 2016). In order to recovery the metallic ions and subsequent reuse, an efficient protocol must be development.

Currently, there are already methods of recovering metal ions from other components, such lithium ion batteries and heavy metals (HAMTA and DEHGHANI, 2017). Pyrometallurgical methods, for example, consist of the use of high temperatures, to incinerate the compounds until obtain only the interest metals, such copper and precious metals. This method presents major disadvantages, such as emission of the polluting gases to the atmosphere, and the need to use a large amount of energy (LE *et al.*, 2011). Additional, there are also hydrometallurgical recovery methods involving the use of organic solvents, which are generally toxic, flammable, volatile, and generate a large amount of effluent. Due to these disadvantages, these methods are harmful to human health and the environment, thus environmental friendly methods should be developed (BULGARIU and BULGARIU, 2013; JHA *et al.*, 2016).

An alternative to conventional ion extraction protocols is the aqueous two-phase systems (ATPS), which was first observed in 1896 by Beijerinck, and applied for biomolecules separation by Albertsson (1970). The ATPS are a kind of liquid-liquid extraction method, in which two immiscible aqueous phases allows the separation of several solutes such as biomolecules and metal ions (IQBAL *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2017; LUCENA *et al.*, 2017; MOLINO *et al.*, 2013; ROGERS *et al.*, 1996; YAU *et al.*, 2015).

ATPS present as characteristic the ability to form systems using different couple of compounds such as polymer-polymer (e.g. dextran-polyethylene glycol (PEG)), polymer-salt (e.g. PEG-sodium citrate), organic solvents-salt (e.g. alcohol-potassium phosphate), organic solvents-sugar (e.g. acetonitrile-carbohydrates) and ionic liquids-salt (FAGAN *et al.*, 2014; REIS *et al.*, 2012). One of the main characteristics of ATPS is the high amount of water in both phases, making a separation and recuperation using ATPS as a method not harmful to the environment. There are already many studies involving the extraction and purification of biomolecules using ATPS. However, there is still a lack of studies in the literature, where ATPS were used for the metal ions recuperation.

The ATPS polymer-salt based are generally preferred because of their varied combined possibility, in view that there are various polymers and salts which can be used to systems formation. PEG, for example, is widely used because it has low toxicity and low cost. To form the hydrophilic phase of the system, inorganic salts such citrates, sulfates and phosphates, present as a good alternative (WYSOCZANSKA and MACEDO, 2016).

Many times, the systems composed by PEG-salt are not sufficiently efficient to metallic ions extraction by the PEG rich phase, being therefore necessary also to study the influence of components added to the system denominated extractor agents. The use of SAB applied for the recovery of metal ions usually occurs using systems formed by functionalized polymers or using extractors. These strategies generally involve the use of additional processes for the functionalization of polymers (such as L35 and L64, called triblock copolymers) which cause the cost of the constituents to increase and consequently to the recovery process (CUNHA *et al.*, 2016). The use of extracts such as PAN (1-nitroso-2-naphtol) have been performed efficiently in SAB, however they may represent an increase in the cost of the process besides having some level of toxicity to humans and the environment. Therefore, the search for

constituents and extractive agents of low cost and that meets the principles of "green chemistry" are still a challenge (LEMOS *et al.*, 2013).

There are known a several components capable of forming stable complexes (I^- , Br^- , Cl^- and SCN^-) with a several metal ions (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Bi(III) and Pb(II)) (BULGARIU and BULGARIU, 2008; ROGERS *et al.*, 1993).

In present study, ATPS was used as an alternative to Cu(II) ions recuperation from aqueous solutions and the partitioning behavior of Cu(II) ions in ATPS of polyethylene glycol (PEG) of different molar mass and sodium sulfate in presence of the extractor agent (potassium iodide). The effects of experimental conditions such as: polymer molar mass and agent extractor amount on the yield of the metal extraction by the polymer rich phase were analyzed and optimized.

2. Material and Methods

2.1 Materials

The polyethylene glycol (PEG) with molar mass of 400 (Synth, purity $\geq 99\%$), 1000 (Sigma-Aldrich, purity $\geq 99\%$), 1500 (Vetec $\geq 99\%$), 4000, 6000 (Dinâmica, purity $\geq 99\%$) and 8000 $g \cdot mol^{-1}$ (Sigma-Aldrich, purity $\geq 99\%$), sodium sulfate (Na_2SO_4) purchased from Vetec (purity $\geq 97\%$), potassium iodide (KI) purchased from Incasa S/A (purity $\geq 99\%$) and copper sulfate ($CuSO_4$) purchased from Quimex (purity $\geq 98\%$), all the compounds was used with analytical grade. Also, in all experiments Milli-Q water was used.

2.2 Phase Diagrams

The phase diagrams were determined by cloud point method at 298.15 ± 1 K at atmospheric pression (GLYK *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2014). The quaternary systems were prepared considering stock solutions of sodium sulfate at 20 wt% + 5 wt% KI, PEG at 50 wt% + 5 wt%

of KI and finally, water solutions with 5 wt% KI studied. The systems composition was determined by the weight quantification of all components added within an uncertainty of $\pm 10^{-4}$ g using a Shimadzu AUW Series balance. The binodal curves data were fitted by least squares regression to an empirical relationship developed by Merhuck et al. (1998) and shown in Eq. 1

$$Y = a \times \exp(b \times X^{0.5} - c \times X^3) \quad (1)$$

where Y and X represent the PEG and salt mass fraction percentages, respectively, and a, b, and c are constants obtained by the regression of the experimental binodal data.

2.3 Preparation of ATPS

The ATPSs were prepared after the analysis of the phase diagrams and knowledge of the two-phase corresponding region (above the curve). Initially, the components concentration in the systems were defined in 15 wt% PEG in the varied molar mass, 12 wt% Na_2SO_4 , 0.25 g of concentrated solution (1.6 g.L^{-1}) of CuSO_4 , and 5 wt% KI solution (1.5 M). The solutions with a total mass of 15 g were prepared in centrifuge tubes and then homogenized; each test was done in triplicate. In order to accelerate the separation process, the systems were centrifugated at 3000 rpm (Hettich – Universal 320R), $298.15 \pm 1 \text{ K}$ for 20 minutes. They were then placed in a thermostatic bath (Marconi MA-127) at $298.15 \pm 1 \text{ K}$ for overnight (12 hours), allowing to reach the thermodynamic equilibrium of the system. After reaching equilibrium between the phases, both phases were carefully separated and weighted.

Later, the distribution coefficients of Cu(II) ion (D_M) and KI (D_E) were determined, in accordance with Eq. (2). The proportion of the water distribution (PD_w) between the phases of the systems were determined from Eq. (3):

$$D_{M \text{ or } KI} = \frac{[C_T]}{[C_B]} \quad (2)$$

$$PD_w = \frac{[w_{T,water}]}{[w_{B,water}]} * 100 \quad (3)$$

where $[C_T]$ and $[C_B]$ are the concentration data of Cu(II) ions or KI in the top (PEG –rich) and bottom (salt-rich) phases, respectively. $[w_{T,water}]$ and $[w_{B,water}]$ are mass fraction of the amount of water in the top and bottom phase of the systems, respectively.

The Cu(II) ions recovery yield in the top phase (R_T), was calculated according to Eq. (4):

$$R_T = \frac{100}{1 + \left(1/V_R D_M\right)} \quad (4)$$

The (V_R) is the volume ratio of the top phase to the bottom phase (V_t/V_b)

2.4 Ion Cu(II) determination

The Cu(II) ions concentration in the phases of the systems were determined by UV-VIS spectrophotometer (Variant Cary 50 Bio UV/VIS), at a wavelength of 226 nm and confirmed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). For this purpose, a calibration curve previously established using $\text{CuSO}_4 + \text{KI}$ as a standard in different concentrations (2–10 g.L⁻¹), and a KI solution as blank in same concentration range worked in the systems (Figure A.1, in Support Information). Before the analysis, the samples were diluted 1:1000 in Milli-Q water.

3. Results and Discussion

Conventional polymers–salt based ATPS had a limited window of polarity and interactions to promote a separation process. In this context, the number of articles describing new ATPS has increased. Thus, in this work the behavior of different quaternary ATPS phases formed by different combinations of PEG + Na_2SO_4 + KI, this last as additive, was studied.

3.1 Phase Diagrams

Phase diagrams of the ATPS are essential tools for adopting strategies that involve the processes of separation and partition of a given solute. In this work, five PEGs with different molar mass (PEG 400, 1000, 1500, 4000 and 8000) were used to test the formation of quaternary ATPS composed by Na_2SO_4 and a constant concentration of KI (5 wt%). In table A.1 and A.2 of the supplementary material the experimental data of the binodal curves of the ATPSs PEG + salt + water and PEG + salt + water + KI are reported, respectively.

Fig. 1 presents the binodal curves for PEG (400, 1000, 1500, 4000 and 8000) + Na_2SO_4 + water + KI (5 wt%). The data equilibrium of ternary systems based on PEG (400, 1000, 1500, 4000 and 8000) + Na_2SO_4 + water and for quaternary systems using KI are presented in Table A.1 and A.2, respectively. All binodal curves were fitted using the model proposed by Merchuck *et al.* (1998) Eq. 1. The regression coefficient (R^2) and setting parameters a, b and c are presented in Table A.3 (Support Information) for ternary systems (PEG + salt + water) and in Table 1 for quaternary systems (with KI). The R^2 values are close to 1, showing that the experimental data are well adjusted to Merchuk's equation.

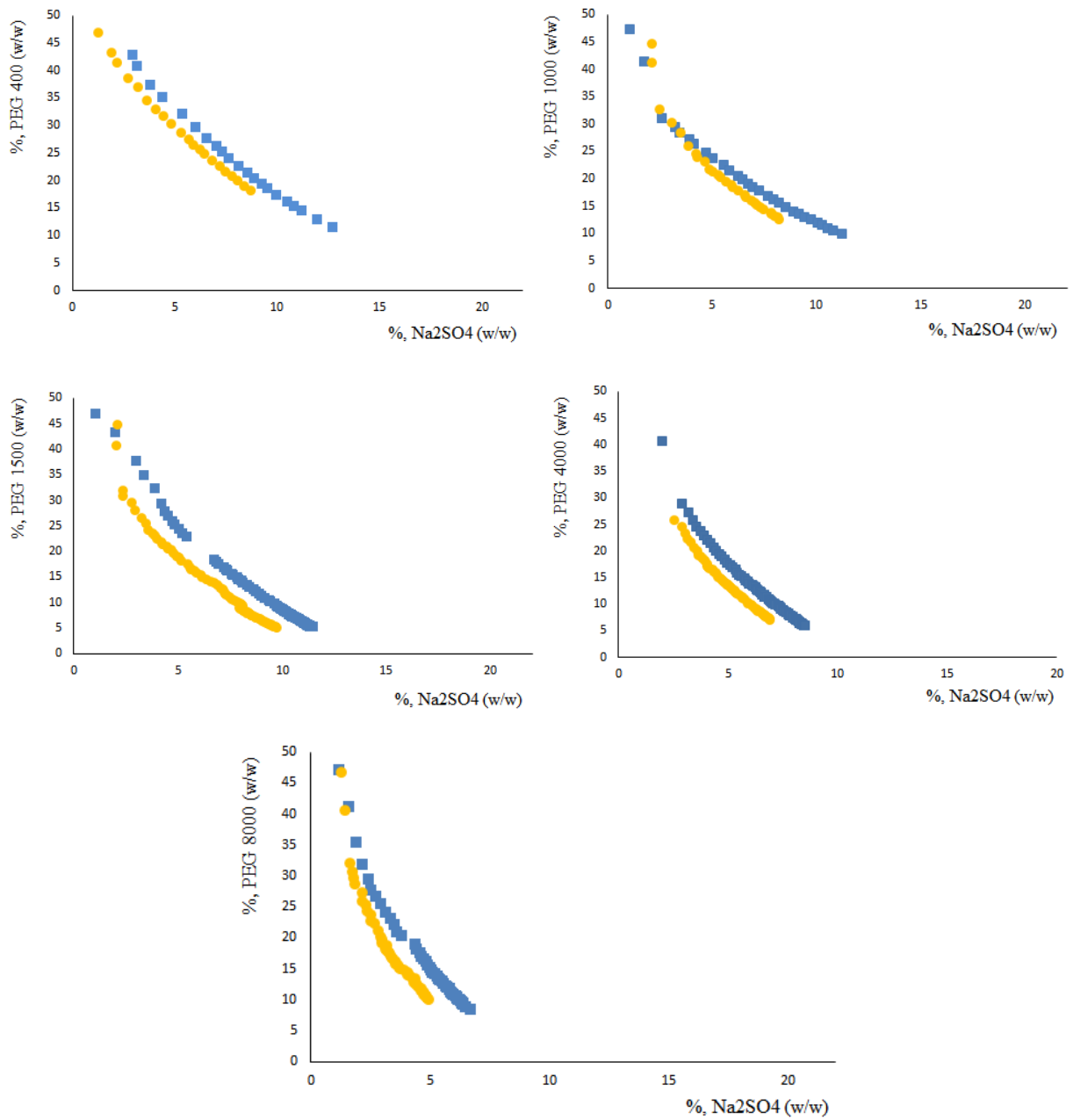


Figure 1. Binodal curves to systems containing PEG + Na₂SO₄ + H₂O in absence (■) and presence (●) of 5 wt% KI at 298.15 ± 1 K and atmosphere pressure.

The influence of the PEG molar mass variation of the polymeric chain length) on the phase diagrams is clear with the two phase region increasing in the order: PEG 400 < 1000 < 1500 < 4000 < 8000. The results are in accordance with the literature, since the polymers have lower affinity for the water molecules and consequently the formation of two phases in systems with salts is more favorable (SALABAT, 2001; SOUZA *et al.*, 2014). i.e. that the ATPS formed by

PEG 8000 has better phase forming ability and can be considered as a more efficient ATPS for separation. This is because when the polymer's molar mass increases, hydrophobicity is higher and water solubility decreases. However, as density also increases, and the differences between the binodals of PEG 4000 and 8000 are not significant, system with PEG 4000 can be considered interesting and useful for extraction purposes.

Table 1. The obtained parameters through Eq. 1 with the respective standard deviation (*std*) and the correlation factors (R^2) for the systems based on PEG + salt + KI at 25°C and atmospheric pressure.

PEG (g.mol ⁻¹)	A	B	C	R ²
400	74.91 ± 0.92	-0.40 ± 0.006	0.0003 ± 0.00001	0.99 ± 0.36
1000	122.39 ± 7.57	-0.76 ± 0.034	0.0002 ± 0.00006	0.98 ± 1.06
1500	71.20 ± 2.20	-0.53 ± 0.016	0.0011 ± 0.00003	0.99 ± 0.38
4000	102.54 ± 2.79	-0.83 ± 0.016	0.0014 ± 0.00005	0.99 ± 0.15
8000	177.93 ± 10.56	-1.26 ± 0.041	0.0006 ± 0.0003	0.98 ± 1.02

$$std = \left(\sum_{i=1}^N \frac{(100W_{PEG}^{cal} - 100W_{PEG}^{exp})^2}{N} \right)^{0.5}$$

In all phase diagrams (Fig. 1), the presence of KI (even in small amounts 5 wt%) in the systems increases the difference in hydrophobicity between the phases of the system leading to the increase of the biphasic region. This probably occurs due to a tendency of the KI to partition in the top phase of the systems, since the D_{KI} are slightly greater than 1, which is in agreement with their octanol–water partition coefficients ($\log P = 0.20$) [Chemical Spider 2018]. These interactions were also observed by SOUZA et al. (2014) when using different ionic liquids ([Cnmim]Cl) with cations of different alkyl chains, that is, the tendency to modify the biphasic region was due to a synergic interaction effect between polymer and ionic liquid, in this case controlled by hydrophilicity of the ionic liquid used as adjuvant. Recent studies have also shown that the presence of small quantities of other constituents (especially ionic liquids) can

significantly influence in phase formation and solute extraction, leading to the advantageous systems based on PEG + salt (ALMEIDA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2015; PASSOS *et al.*, 2016; FARIAS *et al.*, 2017;).

3.2 Metal ion partition

In the absence of KI, CuSO₄ used as a source of copper, has a higher affinity (log *P* = -0.84) for the hydrophilic phase (bottom phase), because there are strong interactions between the sulfate of the ATPS and the charged species of the metals (Eq. 5)



Therefore, the recovery of the metal for the polymeric phase is only possible using an extracting agent or functionalizing the polymer phase. However, the use of complexing agents in systems is restricted because of their insolubility in water (ROGERS *et al.*, 1997; LEMOS *et al.*, 2012). Our strategy was to use KI as an extraction agent (or as adjuvant 5 wt%) in systems with different PEGs to find an ideal adjustment of interaction between the polymer phase + extractor + metal aqueous solution.

The copper extraction using iodide as extractor agent shows a blue color, characteristic of copper-iodide complexes formed and confirmed by UV/Vis absorption spectroscopy (Figure A1). Such complexes are obtained in top phase due a specific interaction of the I⁻ with the polymer (more hydrophobic phase), due to low hydration Gibbs energy of the I⁻ ion ($\Delta_{hyd}G = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (MARCUS 1991). In these experiments it was used the concentration of 5 wt% (at 2 M) of KI in the formation of the systems. Further tests were conducted at different molar concentrations (1 – 2 M), however, excess KI (above 2 M) in the system promoted formation of a third solid phase due to the precipitation process.

The partition of metal was analyzed considering different ATPS based on PEG (400, 1000, 1500, 4000 and 8000) + Na₂SO₄ + KI + metal aqueous solution at 25 °C and atmospheric pressure. The profiles presented in Figure 2 show that the recovery yield (R_T) and the copper ion partition (D_M) increases with the increase of the molecular mass of the polymer to the top phase (PEG rich-phase) up to PEG 4000 with values of $D_M = 25.25 \pm 2.83$ and of $R_T = 93.44 \pm 0.72$ using 15 wt% of PEG 4000, 12 wt% Na₂SO₄ and KI as the complexing agent in the system. The R_T increased from 52.09 ± 5.18 to 93.44 ± 0.72 using PEG 400 and 4000, respectively. This same effect can be observed in the D_M that ranged from 1.25 ± 0.26 to 25.25 ± 2.84 for systems based on PEG's 400 and 4000, respectively.

For systems formed with high molecular weight PEGs (6000 and 8000), the migration of metal ions tends to decrease (Fig. 2). This interaction adjustment is primarily promoted by contributions of hydrophobic forces and by physical limitations, since it is known that increasing the molar mass and consequently the viscosity of the polymer-rich aqueous phase, the available free space is reduced (ANDREWS *et al.*, 2005; BARBOSA *et al.*, 2011; PIMENTEL *et al.*, 2017).

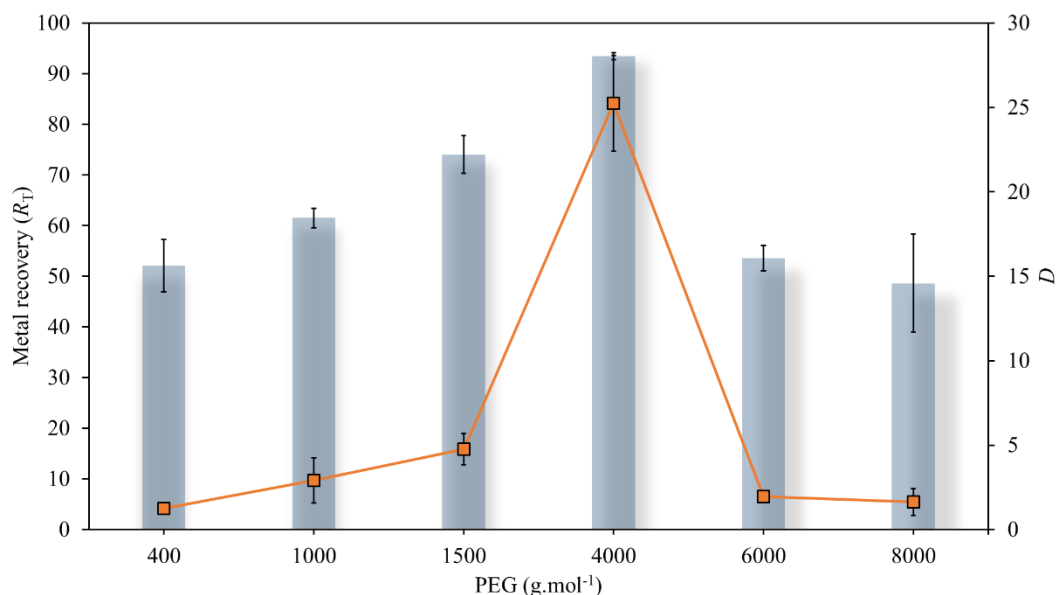


Figure 2 – The Cu(II) ions distribution coefficient (D_M) and recovery yield (R_T) to systems containing PEG (400, 1000, 1500, 4000, 6000 and 8000) + Na₂SO₄ and KI as complexing agent at 25°C and atmospheric pressure.

In the literature, polymer-based ATP have been described to allow recovery yields of 90% for Cu (II) ion using tri-block copolymer L35 + MgSO₄ and 1- (2-pyridylazo) -2-naphtol (PAN) an extractive (LEMOS et al., 2012). In a similar work, polymer-salt ATPS were developed and tested for the recuperation of Cu(II), with a recovery yield of 78% using PEG 2000 + Na₂SO₄ + H₂O, in addition to NaCl as extracting agent (KHAYATI, 2016). Considering the results found in the literature, it can be concluded that some of the systems tested here have a great potential to recovery cooper and to be exploited as separation systems.

In Fig. 3 (i), the effect of PEG 4000 at concentrations ranging between 10 and 20 wt% was investigated. The increase of the PEG 4000 concentration leads to high distribution coefficients of cooper, that is, to a higher ability of copper-iodide complex to migrate for the PEG-rich phase. The values of D_M increase from 0.28 ± 0.01 (with 10 wt% PEG 4000) to 25.25 ± 1.49 (with 15 wt% PEG 4000) (Table 2). This balance of interactions between PEG concentration and the complex is due to the fact that the increased PEG concentration may forms a compact and hydrophobic structure with a high ability to interact with the complex with high affinity for

hydrophobic linkers (BASSANI et al., 2007). This same effect was found for partitioning hydrophobic proteins into PEG/salt ATPS (BARBOSA, et al., 2011). At 20 wt% PEG a decrease of the D_M is observed, this could be related with the fact that the PD_w increases, reducing the hydrophobic characteristics of the structure present in the PEG-rich phase, so, the ability to interact with the complex also decreases.

Following the study of optimization, the concentration of the PEG 4000 was fixed in 15 wt% and the concentration of Na_2SO_4 ranged from 8 to 15 wt% (Fig. 3 (ii)). A increase in salt concentration, favored the partitioning and the metal recovery for the top phase (PEG-rich) as the value of D_M increased from 2.38 to 25.26, and the value of R_T increase from 68.5 to 93.4 %. This trend is observed up to concentrations of 12 wt%, after this optimal concentration other effects lead to the migration of metal for the opposite phase. With increasing salt concentration in PEG-based ATPS, usually occurs the *salting-out* effect by which proteins are expelled to the opposite phase due to low solvation to the water molecules (BABU et al., 2008). In this case, our results are supported by the data of the reduction of the proportion of water molecules (PD_w) in the top phase (Table 2), which is lower at 12% ($PD_w = 0.64$). However, this tendency does not increase for the top phase of systems with 15 wt% Na_2SO_4 ($PD_w = 0.66$). The increase in salt concentration (above 12 wt%), limited the distribution and recovery of the metal ion. This may be justified by the fact that the high salt concentration can increase the density of water drops accompanied by the complex copper-iodide rich phase, and thus disturb the phase separation. Mortada et al. (2014), also related the increase the density of water drops in systems as a function of increasing sodium sulfate concentration in two-phase systems using triton X-114 for the separation of metal ions.

The results showed that at concentrations above 0.4 mol.L^{-1} , there is a tendency to reduce the separation parameters.

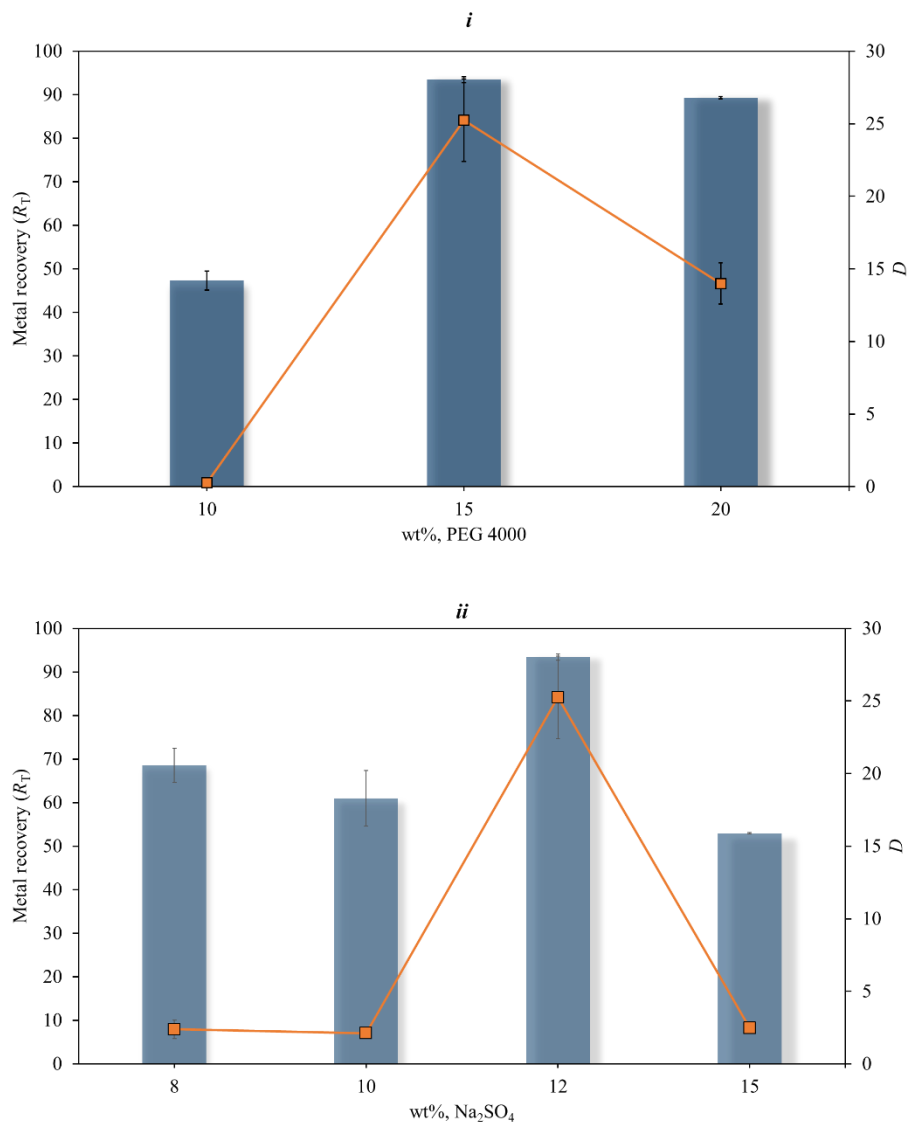


Figure 3. (i) Influence of the PEG 4000 concentration in the distribution coefficient (D_M) and recovery yield (R_T) of Cu(II) ions in systems containing PEG 4000 in varied concentrations + 12 wt% Na_2SO_4 + H_2O and 5 wt% of KI as extractive agent at 25°C and atmospheric pressure. (ii) Influence of the Na_2SO_4 concentration in the distribution coefficient (D_M) and recovery yield (R_T) of Cu(II) ions in systems containing 15 wt% PEG 4000 + Na_2SO_4 in varied concentrations + H_2O and 5 wt% of KI as extractive agent at 298.15 K and atmospheric pressure.

Table 2. Recovery parameters (%R_T), distribution (metal, D_M ; extractive agent, D_{KI} and; water, PD_W) and R_v of the ATPS with different compositions of PEG 4000 and Na₂SO₄ using KI as extractor agent (5 wt%) at 25°C and atmospheric pressure.

ATPS	(wt%)	R _v	D_M	D_{KI}	PD_W	%R _T
Na ₂ SO ₄	8	0.91	2.83 ± 0.64	21.02 ± 0.63	0.75	68.55 ± 3.97
	10	0.69	2.12 ± 0.37	17.95 ± 0.31	0.73	61.00 ± 6.93
	12	0.69	25.26 ± 2.84	6.45 ± 1.49	0.64	93.44 ± 0.73
	15	0.46	2.84 ± 0.09	5.42 ± 0.15	0.66	52.93 ± 0.16
PEG 4000	10	0.33	0.28 ± 0.01	30.89 ± 0.01	0.72	47.30 ± 2.17
	15	0.59	25.26 ± 2.84	6.45 ± 1.49	0.64	93.44 ± 0.73
	20	0.89	14.01 ± 1.41	7.26 ± 1.41	0.70	89.31 ± 0.23

4 Conclusions

In the present work we analyze the influence of the addition of KI on phase formation in systems containing PEG + Na₂SO₄ + H₂O and its influence on the Cu(II) ion distribution coefficient and recovery yield. The influence of the use of KI as adjuvant in the system was tested from the PEGs with different molecular mass and Na₂SO₄. The two-phase forming capacity was according to the molar mass of the PEG, with a greater capacity of PEG 8000 followed by 4000, 3000, 1500 and 400. In all cases, the use of KI (5 wt%, 2M) improved the formation of phases due to the increased hydrophobicity of the top phase of the system.

The KI-containing systems as the extracting agent presented metal ion distribution coefficient values for the top phase of 25.25 ± 2.8 with recovery yield of $93.4\% \pm 0.7$ using 15 wt% PEG 4000 + 12 wt% Na₂SO₄. Therefore, these systems may be an advantageous alternative for copper ion recovery, since no modifications or functionalization in the polymer are required to promote an efficient separation.

REFERENCES

- ALBERTSSON, P. A., 1970. **Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems.** *Advances in protein chemistry.* 24, 309-341.
- ALMEIDA, M. R., PASSOS, H., PEREIRA, M. M., LIMA, A. S., COUTINHO, J. A. P., FREIRE, M. G., 2014. **Ionic liquids as additives to enhance the extraction of antioxidants in aqueous two-phase systems.** *Separation and Purification Technology.* 128, 1-10.
- ANDREWS, B. A., SCHMIDT, A. S., ASENJO, J. A. 2005. **Correlation for the partition behavior of proteins in aqueous two-phase systems: Effect of surface hydrophobicity and charge.** *Biotechnology and Bioengineering.* 90, 380-390
- BABU, B. R., RASTOGI, N. K., RAGHAVARAO, K. S. M. S., 2008. **Liquid-liquid extraction of bromelain and polyphenol oxidase using aqueous two-phase system.** *Chemical Engineering and Processing.* 47, 83-89.
- BARBOSA, J. M. P., SOUZA, R. L., FRICKS, A. T., ZANIN, G. M., SOARES, C. M. F., LIMA, A. S. 2011. **Purification of lipase produced by a new source of *Bacillus* in submerged fermentation using an aqueous two-phase system.** *Journal of Chromatography B.* 879, 3853-3858.
- BASSANI, G., FARRUGGIA, B., NERLI, B., ROMANINI, D., PICÓ, G., 2007. **Porcine pancreatic lipase partition in potassium phosphate-polyethylene glycol aqueous two-phase systems.** *Journal of Chromatography B.* 859, 222-228.
- BULGARIU, L., BULGARIU, D., 2008. **Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species.** *Journal of Chromatography A.* 1197, 117-124.
- BULGARIU, L., BULGARIU, D., 2013. **Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems.** *Separation and Purification Technology.* 118, 209-215.
- CUNHA, R. C., PATRÍCIO, P. R., VARGAS, S. J. R., SILVA, L. H. M., SILVA, M. C. H., 2016. **Green recovery of Mercury from domestic and individual waste.** *Journal of Hazardous Materials.* 304, 417-424.

- FAGAN, J. A., KHRIPIN, C. Y., BATISTA, C. A. S., SIMPSON, J. R., HÁROZ, E. H., WALKER, A. R. H., ZHENG, M., 2014. **Isolation of Specific Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes Species via Aqueous Two-Phase Extraction.** *Advanced Materials*. 26, 2800-2804.
- FARIAS, F. O., PASSOS, H., LIMA, A. S., MAFRA, M. R., COUTINHO, J. A. P., 2017. **It is possible to create ternary-like ABS with deep eutectic solvents?** *Sustainable Chemistry and Engineering*. 5, 9402-9411.
- FARIAS, F. O., SOSA, F. H. B., IGARASHI-MAFRA, L., COUTINHO, J. A. P., MAFRA, M. R., 2017. **Study of the pseudo-ternary aqueous two-phase systems of deep eutectic solvent (choline chloride:sugars) + K_2HPO_4 + water.** *Fluid Phase Equilibria*. 448, 143-151.
- GLYK, A., SCHEPER, T., BEUTEL, S., 2014. **Influence of Different Phase-Forming Parameters on the Phase Diagram of Several PEG–Salt Aqueous Two-Phase Systems.** *J. Chem. Eng. Data*. 59, 850-859.
- HAMTA, A., DEHGHANI, M. R., 2017. **Application of polyethylene glycol based aqueous two-phase systems for extraction of heavy metals.** *Journal of Molecular Liquids*. 231, 20-24.
- HUANG, K., GUO, J., XU, Z., 2009. **Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China.** *Journal of Hazardous Materials*. 163, 399-408.
- IQBAL, M., TAO, Y., XIE, S., ZHU, Y. CHEN, WANG, X., HUANG, L., PENG, D., SATTAR, A., SHABBIR, M. A. B., HUSSAIN, H. I., AHMED, S., YUAN, Z., 2016. **Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications.** *Biological Procedures Online*.
- JHA, M. K., KUMARI, A., PANDA, R., KUMAR, J. R., YOO, K., LEE, J. Y., 2016. **Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals.** *Hydrometallurgy*. 165, 2-26.
- KHAYATI, G., GILANI, H. G., KEYVANI, Z. S., 2016. **Extraction of Cu (II) ions from aqueous media using PEG/Sulphate salt aqueous two-phase system.** *Separation Science and Technology*. 51, 601-608.
- LE, H. L., JEONG, J., LEE, J., 2011. **Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs).** *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 32, 90-104.

- LEE, S. Y., KHOIROH, I., OOI, C. W., LING, T. C., SHOW, P. L., 2017. **Recent advances in protein extraction using ionic liquid-based aqueous two-phase systems.** Separation and Purification Reviews. 46, 291-304.
- LEMOS, L. R., SANTOS, I. J. B., RODRIGUES, G. D., SILVA, L. H. M., SILVA, M. C. H., 2012. **Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system.** Journal of Hazardous Materials. 237-238, 209-214.
- LUCENA, I. V., BRANDÃO, I. V., MATTEDI, S., SOUZA, R. L., SOARES, C. M. F., FRICKS, A. T., LIMA, Á. S., 2017. **Use of protic ionic liquids as adjuvant in PEG-based ATPS for the purification of radish peroxidase.** Fluid Phase Equilibria. 452, 1-8
- MARCUS, Y. 1991. **Thermodynamics of Solvation of Ions Part 5. – Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K.** J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87, 2995-2999.
- MOLINO, J. V. D., MARQUES, D. A. V., MAZZOLA, P. G., GATTI, M. S. V., JÚNIOR, A. P., 2013. **Different Types of Aqueous Two-Phase Systems for Biomolecule and Bioparticle Extraction and Purification.** Biotechnology Progress. 29, 1343-1353.
- MORTADA, W. I.; HASSANIEN, M. M.; EL-ASMY, A. A., 2014 **Cloud point extraction of some precious metals using Triton X-114 and a thioamide derivative with a salting-out effect.** Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences I.
- MERCHUCK, J. C., ANDREWS, B. A., ASENJO, J. A., 1998. **Aqueous two-phase systems for protein separation Studies on phase inversion.** Journal of Chromatography B. 711, 285-293.
- PASSOS, H., TAVARES, D. J. P., FERREIRA, A. M., FREIRE, M. G., COUTINHO, J. A. P., 2016. **Are aqueous biphasic systems composed of deep eutectic solvents ternary or quaternary systems?** Sustainable Chemistry and Engineering. 4, 2881-2886.
- PIMENTEL, J. G., BICALHO, S. F., GANDOLFI, O. R. R., VERISSIMO, L. A. A., CASTRO, S. S., SOUZA, E. A., VELOSO, C. M., FONTAN, R. C. I., SAMPAIO, V. S., BONOMO, R. C. F., 2017. **Evaluation of salting-out effect in the liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of 2-propanol and Na₂SO₄/MgSO₄ at different temperatures.** Fluid Phase Equilibria. 450, 184-193.

- REIS, I. A. O., SANTOS, S. B., SANTOS, L. A., OLIVEIRA, N., FREIRE, M. G., PEREIRA, J. F. B., VENTURA, S. P. M., COUTINHO, J. A. P., SOARES, C. M. F., LIMA, A. S., 2012. **Increased significance of food wastes: Selective recovery of added-value compounds.** Food Chemistry. 135, 2453-2461.
- ROGERS, R. D., BOND, A. H., BAUER, C. B., 1993. **Metal Ion Separations in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems.** Separation Science and Technology. 28, 1091-1126.
- ROGERS, R. D., BOND, A. H., BAUER, C. B., ZHANG, J., GRIFFIN, S. T., 1996. **Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data.** Journal of Chromatography B. 680, 221-229.
- ROGERS, R. D., BOND, A. H., ZHANG, J., HORWITZ, E. P., 1997. **New Technetium-99M Generator Technologies Utilizing Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems.** Separation Science and Technology. 32, 867-882
- SALABAT, A., 2001. **The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions.** Fluid Phase Equilibria. 188, 489-498.
- SOUZA, R. L., CAMPOS, V. C., VENTURA, S. P. M., SOARES, C. M. F., COUTINHO, J. A. P., LIMA, A. S., 2014. **Effect of ionic liquids as adjuvants on PEG-based ABS formation and the extraction of two probe dyes.** Fluid Phase Equilibria. 375, 30-36.
- SOUZA, R. L., LIMA, R. A., COUTINHO, J. A. P., SOARES, C. M. F., LIMA, A. S., 2015. **Aqueous two-phase systems based on cholinium salts and tetrahydrofuran and their use for lipase purification.** Separation and Purification Technology. 155, 118-126.
- YAU, Y. K., OOI, C. W., NG, E., LAN, J. C., LING, T. C., SHOW, P. L., 2015. **Current applications of different type of aqueous two-phase systems.** Bioresources and Bioprocessing.
- WYSOCZANSKA, K., MACEDO, E. A., 2016. **Influence of the Molecular Weight of PEG on the Polymer/Salt Phase Diagrams of Aqueous Two-Phase Systems.** J. Chem. Eng. Data. 61, 4229-4235.

SUPPORTING INFORMATION

Recovery of Cu(II) ions in aqueous two-phase systems based polyethylene glycol and sodium sulfate using potassium iodide as a extractant

Jaislan K. L. Santos^a, Brendo M. Borges^a, Yecid P. Jimenez^c, Cleide M. F. Soares^{a,b}, Álvaro S. Lima^{a,b}, Ranyere L. de Souza^{a,b*}.

^aUniversidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas 300, Farolândia, 49030-270, Aracaju SE, Brazil.

^bInstituto de Tecnologia e Pesquisa, Av. Murilo Dantas 300 – Prédio do ITP, Farolândia, 49030-270, Aracaju SE, Brazil.

^c Department of Chemical and Mineral Process Engineering, University of Antofagasta, Av. Angamos 601, Antofagasta, Chile

* To whom correspondence should be addressed:

Tel: +55 7932182115; Fax: +55 7932182190; e-mail address: ranyere_souza@itp.org.br

Table A.1. The mass fraction solubility data for the systems composed of PEG (1) + salt (2) + water, at 298.15 K and 101.3 kPa.

PEG 400		PEG 1000		PEG 1500		PEG 4000		PEG 8000	
100 w1	100 w2	100 w1	100 w2	100 w1	100 w2	100 w1	100 w2	100 w1	100 w2
42,80	2,94	47,18	1,13	46,96	1,08	40,43	2,05	47,09	1,18
40,82	3,18	41,23	1,80	43,17	1,98	28,61	2,96	41,20	1,61
37,29	3,80	30,88	2,62	37,69	2,98	27,02	3,22	35,32	1,94
35,04	4,40	29,18	3,26	34,87	3,39	25,71	3,45	31,72	2,18
31,96	5,38	28,31	3,49	32,19	3,91	24,34	3,59	29,44	2,45
29,61	6,02	26,93	3,98	29,28	4,24	23,56	3,81	27,59	2,53
27,61	6,58	26,17	4,16	27,73	4,36	22,74	3,97	26,56	2,72
26,12	7,04	24,56	4,77	26,78	4,53	21,96	4,09	25,46	2,97
25,10	7,33	23,62	5,09	25,89	4,72	21,29	4,22	23,99	3,14
24,07	7,64	22,30	5,59	25,13	4,84	20,53	4,39	23,11	3,34
22,57	8,13	21,40	5,86	24,29	5,04	19,84	4,51	21,96	3,50
21,32	8,56	20,36	6,30	23,45	5,23	19,18	4,62	20,93	3,62
20,34	8,87	19,63	6,53	22,72	5,41	18,77	4,77	20,28	3,80
19,23	9,29	18,98	6,75	18,36	6,73	18,19	4,89	18,85	4,39
18,50	9,54	18,39	6,98	17,87	6,85	17,67	5,00	18,06	4,45
17,37	9,96	17,59	7,29	17,47	6,94	17,25	5,14	17,56	4,58
16,04	10,51	16,64	7,72	16,82	7,22	16,80	5,27	16,85	4,63
15,29	10,84	15,96	7,99	16,41	7,33	16,27	5,41	16,46	4,73
14,38	11,23	15,39	8,24	16,09	7,39	15,73	5,46	16,08	4,87
12,92	11,95	14,73	8,56	15,58	7,60	15,38	5,56	15,50	4,90
11,39	12,75	13,85	8,96	15,28	7,66	15,00	5,65	15,18	5,01
		13,35	9,22	14,82	7,84	14,70	5,79	14,69	5,04
		12,88	9,46	14,52	7,91	14,29	5,86	14,37	5,14
		12,33	9,78	14,12	8,07	14,06	5,95	14,08	5,23
		11,76	10,09	13,86	8,13	13,73	6,00	13,77	5,31
		11,31	10,31	13,45	8,32	13,50	6,14	13,33	5,35
		10,86	10,58	12,97	8,43	13,14	6,18	13,07	5,43
		10,41	10,86	12,42	8,63	12,94	6,27	12,82	5,53
		9,80	11,27	12,13	8,75	12,61	6,33	12,42	5,58
				11,65	8,91	12,45	6,40	12,19	5,66
				11,27	9,04	12,23	6,50	11,95	5,75
				10,83	9,18	11,95	6,54	11,72	5,83
				10,34	9,39	11,68	6,60	11,43	5,85
				10,05	9,46	11,51	6,68	11,22	5,90
				9,66	9,63	11,26	6,71	11,01	5,95
				9,35	9,77	11,09	6,81	10,80	6,01
				9,11	9,81	10,78	6,92	10,62	6,07
				8,93	9,91	10,56	6,96	10,42	6,12
				8,72	9,95	10,32	7,01	10,18	6,12
				8,56	10,03	10,18	7,06	10,00	6,18
				8,45	10,06	10,03	7,10	9,86	6,23

8,30	10,14	9,91	7,18	9,70	6,28
8,19	10,15	9,73	7,22	9,55	6,33
8,05	10,21	9,47	7,34	9,38	6,36
7,96	10,25	9,22	7,41	9,25	6,42
7,82	10,32	9,09	7,44	9,07	6,42
7,73	10,33	8,96	7,47	8,83	6,52
7,64	10,35	8,76	7,57	8,65	6,51
7,54	10,40	8,62	7,57	8,42	6,72
7,47	10,42	8,49	7,61	8,22	7,16
7,39	10,44	8,33	7,68	8,07	7,61
7,28	10,49	8,20	7,71	7,97	7,89
7,21	10,51	8,01	7,82	7,78	8,30
7,11	10,59	7,78	7,83	7,59	8,81
7,01	10,63	7,71	7,86	7,45	9,26
6,90	10,68	7,62	7,90	7,28	9,62
6,83	10,69	7,45	7,99	7,11	10,08
6,72	10,74	7,28	8,03	6,92	10,57
6,62	10,80	7,12	8,10	6,77	10,99
6,52	10,84	6,96	8,15	6,53	11,52
6,45	10,85	6,87	8,15	6,40	11,99
6,38	10,88	6,73	8,23	6,24	12,39
6,29	10,94	6,57	8,27	6,12	12,73
6,24	10,94	6,44	8,32	5,98	13,09
6,16	10,99	6,35	8,29	5,90	13,37
6,10	11,00	6,29	8,32	5,84	13,53
6,03	11,05	6,18	8,38	5,78	13,68
5,97	11,07	6,06	8,42	5,68	13,89
5,92	11,07	5,94	8,46	5,61	14,13
5,84	11,12	5,82	8,50	5,56	14,36
5,79	11,12	5,72	8,54	5,50	14,50
5,72	11,17			5,46	14,64
5,68	11,17			5,37	14,80
5,61	11,21			5,30	15,03
5,56	11,23			5,26	15,16
5,52	11,24			5,21	15,29
5,48	11,25			5,16	15,41
5,42	11,28			5,09	15,56
5,38	11,29			5,02	15,76
5,32	11,33			4,98	15,88
5,27	11,35			4,94	15,99
5,17	11,46			4,90	16,11
5,12	11,49			4,86	16,23
				4,81	16,37
				4,77	16,47
				4,73	16,57
				4,70	16,68

4,66	16,78
4,63	16,88
4,58	16,99
4,54	17,09
4,51	17,18
4,48	17,28
4,44	17,37
4,40	17,47
4,37	17,56
4,34	17,65
4,30	17,74
4,26	17,84
4,23	17,91
4,21	18,00
4,17	18,08
4,13	18,17
4,11	18,24
4,08	18,31
4,06	18,39
4,03	18,46
4,00	18,54
3,98	18,61
3,95	18,68

Table A.2. The mass fraction solubility data for the systems composed of PEG (1) + salt (2) + water + KI, at 298.15 K and 101.3 kPa.

PEG 400		PEG 1000		PEG 1500		PEG 4000		PEG 8000	
100 w1	100 w2	100 w1	100 w2	100 w1	100 w2	100 w1	100 w2	100 w1	100 w2
46,82	1,27	44,60	2,16	44,80	2,08	25,73	2,59	46,62	1,31
43,12	1,92	41,13	2,14	40,60	2,04	24,43	2,91	40,59	1,48
41,30	2,20	32,53	2,50	31,86	2,35	23,19	3,04	32,04	1,68
38,53	2,71	30,19	3,08	30,85	2,39	22,31	3,19	30,54	1,74
36,87	3,23	28,25	3,52	29,52	2,77	21,51	3,31	29,52	1,80
34,58	3,63	25,97	3,88	27,86	2,94	20,60	3,45	28,63	1,88
32,81	4,09	24,50	4,25	26,46	3,29	19,92	3,62	27,23	2,17
31,57	4,44	23,91	4,29	25,38	3,50	19,13	3,69	25,74	2,16
30,20	4,83	23,04	4,67	24,12	3,61	18,84	3,76	25,13	2,35
28,54	5,34	21,74	4,89	23,53	3,78	18,40	3,84	24,15	2,37
27,51	5,71	21,22	5,05	22,96	3,90	18,04	3,96	23,56	2,51
26,46	5,94	20,63	5,34	22,33	4,02	17,56	4,04	22,68	2,53
25,53	6,22	20,12	5,45	21,75	4,21	17,15	4,07	22,23	2,69
24,80	6,45	19,45	5,70	21,37	4,28	16,93	4,10	21,05	2,87
23,63	6,84	18,78	5,96	20,86	4,46	16,68	4,19	20,07	2,95
22,58	7,20	18,33	6,03	20,51	4,51	16,40	4,31	19,60	2,99
21,62	7,49	17,76	6,24	20,14	4,68	16,00	4,37	19,12	3,00
20,75	7,79	16,96	6,57	19,50	4,78	15,77	4,45	18,75	3,20
19,95	8,05	16,66	6,61	19,02	4,96	15,30	4,52	18,06	3,18
19,02	8,41	16,01	6,93	18,64	5,09	15,08	4,56	17,81	3,21
18,15	8,72	15,62	7,07	18,10	5,16	14,81	4,66	17,64	3,26
17,36	9,03	15,18	7,19	17,36	5,46	14,55	4,73	17,40	3,30
16,50	9,36	14,78	7,35	16,80	5,61	14,40	4,76	17,16	3,38
15,87	9,60	14,39	7,50	16,41	5,67	14,21	4,84	16,75	3,43
15,42	9,81	13,76	7,85	16,03	5,82	13,97	4,88	16,39	3,45
14,82	10,04	13,54	7,86	15,76	5,91	13,77	4,96	16,15	3,58
14,33	10,28	13,16	8,03	15,18	6,12	13,58	4,96	15,77	3,57
13,09	10,86	12,85	8,16	14,87	6,18	13,46	5,00	15,46	3,67
11,85	11,48	12,57	8,25	14,50	6,36	13,26	5,07	15,02	3,73
10,78	12,06	12,22	8,40	13,95	6,60	13,04	5,12	14,82	3,76
10,27	12,35	11,95	8,47	13,69	6,75	12,89	5,16	14,64	3,95
9,62	12,75	11,60	8,65	13,25	6,93	12,63	5,23	14,36	4,07
7,90	13,88	11,33	8,75	12,74	7,08	12,46	5,32	14,06	4,06
		11,09	8,85	12,40	7,18	12,21	5,33	13,88	4,08
		10,86	8,94	12,09	7,23	12,04	5,39	13,62	4,21
		10,37	9,16	11,70	7,26	11,87	5,43	13,21	4,39
		10,07	9,26	11,37	7,35	11,59	5,52	12,71	4,33
		9,83	9,37	10,96	7,51	11,31	5,65	12,50	4,43
		9,66	9,45	10,66	7,61	11,04	5,69	12,23	4,46
		9,51	9,50	10,43	7,68	10,82	5,75	11,92	4,54
		9,35	9,57	10,19	7,78	10,31	5,94	11,62	4,63

9,11	9,70	9,93	7,90	10,05	5,94	11,32	4,63
8,97	9,75	9,66	8,00	9,79	6,09	11,09	4,74
8,78	9,75	9,44	8,07	9,56	6,14	10,82	4,74
8,61	9,87	9,25	8,13	9,27	6,23	10,68	4,80
8,48	9,90	9,20	8,01	9,05	6,32	10,45	4,86
8,34	9,96	8,85	7,95	8,81	6,34	10,28	4,85
8,15	10,09	8,66	8,04	8,67	6,37	10,10	4,93
8,03	10,12	8,52	8,07	8,50	6,49	9,93	4,97
7,89	10,18	8,40	8,12	8,34	6,53	9,72	5,02
7,73	10,27	8,27	8,19	8,18	6,57	9,46	5,08
		8,11	8,26	8,05	6,62	9,30	5,09
		7,92	8,36	7,89	6,65	9,12	5,16
		7,84	8,36	7,77	6,70	8,92	5,19
		7,69	8,44	7,66	6,72	8,69	5,27
		7,54	8,51	7,57	6,74	8,44	5,35
		7,42	8,56	7,46	6,78	8,22	5,70
		7,29	8,60	7,36	6,84	8,05	5,73
		7,13	8,71	7,25	6,86	7,84	5,75
		7,00	8,76	7,15	6,90	7,70	5,77
		6,87	8,81	7,02	6,93	7,57	5,82
		6,71	8,91			7,43	5,83
		6,58	8,94			7,32	5,89
		6,46	9,02			7,16	5,94
		6,31	9,06			7,04	5,92
		6,21	9,12			6,93	5,97
		6,10	9,18			6,80	6,00
		5,99	9,24			6,64	6,06
		5,91	9,27			6,51	6,06
		5,81	9,32			6,40	6,07
		5,72	9,36			6,29	6,10
		5,62	9,43			6,18	6,13
		5,51	9,47			6,02	6,17
		5,43	9,51			5,92	6,19
		5,34	9,56			5,77	6,27
		5,27	9,59			5,65	6,25
		5,18	9,65			5,55	6,29
		5,08	9,71			5,45	6,28
		4,99	9,75				

Table A.3. Correlation parameters and respective standard deviations (*std*) used in Merchuk equation to describe the binodal at 25 °C.

PEG (g.mol ⁻¹)	A	B	C	R ²
400	89.039	-0.4300	0.0003	0.9991
1000	84.6008	-0.5646	0.0002	0.9926
1500	80.8523	-0.4628	0.0008	0.9953
4000	130.8730	-0.8450	0.0009	0.9965
8000	122.332	-0.8864	0.0011	0.9949

$$std = \left(\sum_{i=1}^N \frac{(100W_{PEG}^{cal} - 100W_{PEG}^{exp})^2}{N} \right)^{0.5}$$

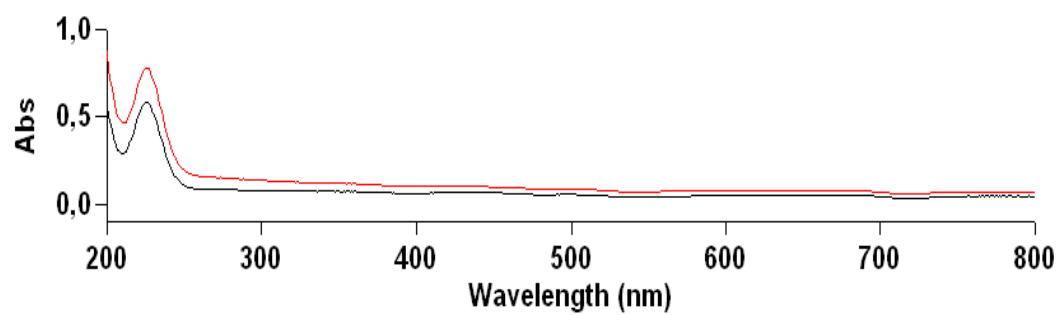


Figure A.1. Absorbance difference between the formed complex (Cu+KI) (—) and potassium iodide (—).

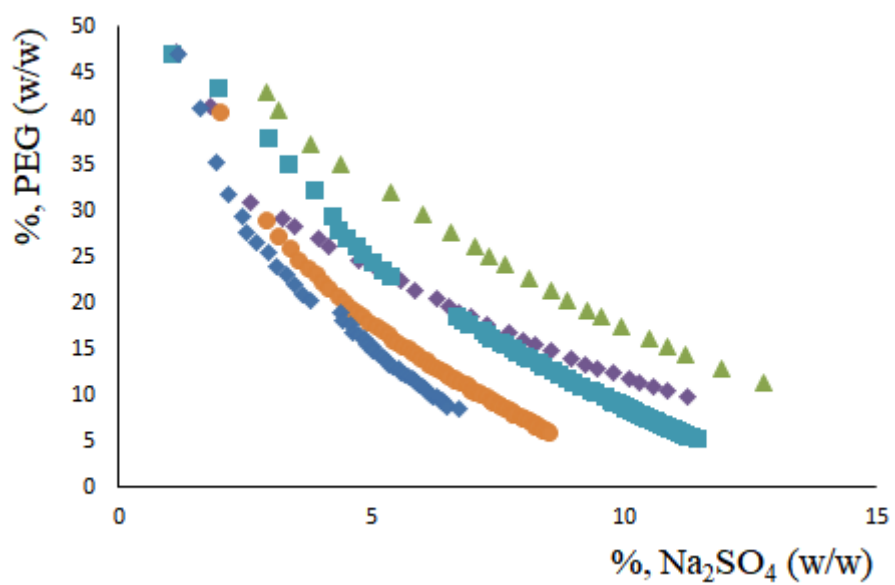


Figure A.2. Binodal curves to systems containing PEG 400 (▲), 1000 (■), 1500 (◆), 4000 (●) and 8000 (◆) g.mol⁻¹ + Na₂SO₄ at 25 °C and atmospheric pressure

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTSSON, P A. Partition of proteins in liquid polymer-polymer two-phase systems. *Nature*. 182, 709-711, 1958

ALEXANDRIDIS, P; ALAN HATTON, T. Poly(ethylene oxide)poly(propylene oxide)poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 96, p. 1–46, 1995.

ASENJO, J A; ANDREWS, B A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications. *Journal of Chromatography A*, v. 1238, p. 1–10, 2012.

BABU, B R; RASTOGI, N K; RAGHAVARAO, K S M S. Liquid – liquid extraction of bromelain and polyphenol oxidase using aqueous two-phase system. *Chemical Engineering and Processing*. v. 47, p. 83–89, 2008.

BEHNAMFARD, A; MEHDI, M; VEGLIO, F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*, v. 33, p. 2354–2363, 2013.

BIRLOAGA, I; COMAN, V; KOPACEK, B; VEGLIO, F. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*, v. 34, n. 12, p. 2581–2586, 2014.

BRININSTOOL, M; FLANAGAN, D. Minerals Yearbook. *USGS*, 2017.

CUI, J; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 228–256, 2008.

FOGARASI, S; IMRE-LUCANI, F; IMRE-LUCANI, A; ILEA, P. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 273, p. 215–221, 2014.

GLYK, A; SCHEPER, T; BEUTEL, S. Influence of Different Phase-Forming Parameters on the Phase Diagram of Several PEG–Salt Aqueous Two-Phase Systems. *Journal of chemical and engineering data*, v. 59, p. 850-859, 2014.

GUAN, Y; WU, X; TREFFRY, T E; LILLEY, T H. Studies on the Isolation of Penicillin Acylase from *Escherichia coli* by Aqueous Two-Phase Partitioning. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 40, p. 517–524, 1992.

HACHEM, F; ANDREWS, B A; ASENJO, J A. Hydrophobic partitioning of proteins in aqueous two-phase systems. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 229, p. 507–517, 1996.

HAO, J; WANG, H; CHEN, S; CAI, B; GE, L; XIA, H. Pyrolysis characteristics of the mixture of printed circuit board scraps and coal powder. *waste management*, 2013.

SILVA, M C H; SILVA, L H M; PAGGIOLI, F J. Sistema aquoso bifásico: Uma alternativa eficiente para a extração de íons. *Química nova*, v. 29, p. 1332–1339, 2006.

IQBAL, M; TAO, Y; XIE, S; YUFEI, Z; CHEN, D; WANG, X; HUANG, L; PENG, D; SATTAR, A; SHABBIR, M A B; HUSSAIN, H I; AHMED, S; YUAN, Z. Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, p. 1–18, 2016.

JADHAV, U; HOCHENG, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Scientific Reports*, p. 1–10, 2015.

JAYAKUMAR, M; VENKATESAN, K A; SUDHA, R; SRINIVASAN, T G; RAO, P R V. Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media: Recovery and surface morphology of the deposits. *Materials Chemistry and Physics*, v. 128, p. 141–150, 2011.

KHAYATI, G; MOHAMADIAN, O. Effective Extraction of Zn (II) Ions Using Aqueous Two- Phase Partitioning. *Chemical Engineering Communications*, p. 37–41, 2014.

LEMOS, L R; SANTOS, I J B; RODRIGUES, G D; SILVA, L H M; SILVA, M C H. Copper recovery from ore by liquid – liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237–238, p. 209–214, 2012.

LONG, L; SUN, S; ZHONG, S; DAI, W; LIU, J; SONG, W. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1–3, p. 626–632, 2010.

MATOS, T; JOHANSSON, H O; QUEIROZ, J A; BULOW, J. Isolation of PCR DNA fragments using aqueous two-phase systems. *separation and purification technology*, v. 122, p. 144–148, 2014.

RODRIGUES, M A; SILVA, P P; GUERRA, W. Cobre. *Química nova na escola*, v. 34, p. 161–162, 2012.

ROGERS, R D; BOND, A H; BAUER, C B; ZHANG, J; GRIFFIN, S T. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. *Journal of Chromatography B*, v. 680, p. 221–229, 1996.

ORTUÑO, N; CONESA, J A; MOLTÓ, L; FONT, R. Science of the Total Environment Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. *Science of the Total Environment*, v. 499, p. 27–35, 2014.

PATEL, T; BAHADUR, P; MATA, J. The clouding behaviour of PEO-PPO based triblock copolymers in aqueous ionic surfactant solutions: A new approach for cloud point measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 345, p. 346–350, 2010.

PRINZ, A; HONIG, J; SCHUTTMANN, I; ZORN, H; ZEINER, T. Separation and purification of laccases from two different fungi using aqueous two-phase extraction. *Process Biochemistry*, v. 49, p. 335–346, 2014.

ROGERS, R D; BOND, A H; BAUER, C B. Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Meta/fons Ediled by R.D. Rogers and M.A. Eiteman, Plemun Press, New York, 1995. 1995.

ROGERS, R D; BOND, A H; CARY, B B; ZHANG, J; JEZL, M L; RODEN, D M; REIN, S D; CHOMKO, R R. Metal Ion Separations in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems. *Separation Science and Technology*, p. 37–41, 1993.

RUIZ-RUIZ, F; BENAVIDES, J; AGUILAR, O; RITO-PALOMARES, M. Aqueous two-phase affinity partitioning systems: Current applications and trends. *Journal of Chromatography A*, v. 1244, p. 1–13, 2012.

STURESSON, S; TJERNELD, F; JOHANSSON, G. Partition of macromolecules and cell particles in aqueous two-phase systems based on hydroxypropyl starch and poly(ethylene glycol). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 26, p. 281–295, 1990.

SUMÁRIO MINERAL. Departamento Nacional de Produção Mineral. v. 35, 2015.

SOUZA, R L. Sistemas aquosos bifásicos formados por constituintes não convencionais para purificação de enzimas lipolíticas. *Universidade Tiradentes*, 2014.

VENTURA, S P M; BARROS, R L F; BARBOSA, J M P; SOARES, C M F; LIMA, A S; COUTINHO, J A P. Green Chemistry Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic. *Green Chemistry*, v. 14, p. 734-740, 2012.

VIRTUOSO, L S; VELLO, K A S F; OLIVEIRA, A A; JUNQUEIRA, C M; MESQUITA, A F; LEMES, N H T; CARVALHO, R M M; SILVA, M C H; SILVA, L H M. Measurement and modeling of phase equilibrium in aqueous two-phase systems: L35 + sodium citrate + water, L35 sodium tartrate + water, and L35 + sodium hydrogen sulfite + water at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, p. 462-468, 2012.

YANG, H; LIU, J; YANG, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 393–400, 2011.

ZENG, X; ZHENG, L; XIE, H; LU, B; XIA, K; CHAO, K; LI, W; YANG, J; LIN, S; LI, J. Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling. *Procedia*, v. 16, p. 590–597, 2012.

ZHOU, Y; HU, C; WANG, N; ZHANG, W; YU, X. Purification of porcine pancreatic lipase by aqueous two-phase systems of polyethylene glycol and potassium phosphate. *Journal of Chromatography B*, v. 926, p. 77–82, 2013.