

LEONEL DA SILVA TEIXEIRA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS AQUOSOS
CONSTITUÍDOS POR COPOLÍMERO TRIBLOCO E SAL EM
DIFERENTES TEMPERATURAS**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LEONEL DA SILVA TEIXEIRA

***EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS AQUOSOS CONSTITUÍDOS
POR COPOLÍMERO TRIBLOCO E SAL EM DIFERENTES TEMPERATURAS***

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

APROVADA: 09 de março de 2009.

Prof. Dr. Maurício Paulo F. Fontes
(Coorientador)

Prof. Dr. Alvaro Vianna Novaes
Carvalho Teixeira

Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura

Dr. Fábio do Carmo Bragança

Profª Dra. Maria do Carmo H. da Silva
(Orientadora)

À minha mãe, Letice que sempre me apoiou e acreditou em mim.

Ao meu avô, Carmelindo pelo apoio e pelo exemplo de força, coragem e honestidade.

À minha avó, Hilda pelo incentivo incondicional e por sempre me ouvir, com toda paciência, nas horas mais difíceis.

Dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela realização das medidas de SAXS.

À Prof^a Maria do Carmo Hespanhol da Silva pela orientação sempre presente, pelos conselhos e pela paciência demonstrada ao longo de todo trabalho.

Ao Prof. Luis Henrique Mendes da Silva pela co-orientação, conselhos e pelos ensinamentos de conceitos de físico-química necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Maurício Paulo F. Fontes pela consideração e pela grande contribuição à minha carreira acadêmica.

Ao Prof. Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira pelas discussões sobre a técnica de SAXS.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Ao amigo Guilherme pelas conversas, favores e principalmente, pelo apoio constante ao longo de cada etapa deste trabalho.

Aos amigos Eder, Vivianne, Vânia e Aparecida por proporcionarem momentos de descontração e apoio.

Aos companheiros do grupo Química Verde Coloidal e Macromolecular (QUIVECOM) pelo convívio e pela colaboração.

Ao Igor pela obtenção dos sistemas formados por L35.

Ao meu irmão Rafael pela compreensão e torcida.

A todos que contribuíram fica meu eterno agradecimento!

BIOGRAFIA

LEONEL DA SILVA TEIXEIRA, filho de José Daniel Teixeira e Letice da Silva Teixeira, nasceu no dia 12 de Abril de 1982, na cidade de Ubá, Minas Gerais.

Em maio de 2002 ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Licenciatura e Bacharel em Agosto de 2007.

Foi bolsista do CNPq durante os últimos três anos da graduação, desenvolvendo trabalhos sob orientação do Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes do Departamento de Solos da UFV.

Em Setembro de 2007 ingressou no programa de Pós-Graduação em Agroquímica em nível de Mestrado.

Em março de 2009 submeteu-se a defesa de dissertação para obtenção do Título *Magister Scientiae* na área de Química Analítica.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
BIOGRAFIA	iv
SIMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Histórico	2
1.2. Sistemas Aquosos Bifásicos: Conceitos	3
1.3. Copolímeros Triblocos	6
1.4. Novos Sistemas Aquosos Bifásicos	7
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
ARTIGO 1: Novos Sistemas Aquosos Bifásicos Constituídos por Copolímero Tribloco + Sal + H₂O em Diferentes Temperaturas.	17
RESUMO	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. MATERIAL E MÉTODO	20
2.1. Materiais	20
2.2. Titulação Turbidimétrica	20
2.3. Análise Quantitativa das Fases	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1. Estudo dos Diagramas de Fases	24
3.2. Titulação Turbidimétrica e Análise das Fases	24
3.3. Efeito da Temperatura sobre o Equilíbrio Termodinâmico das Fases	37
3.4. Efeito do Cátion sobre o Equilíbrio Termodinâmico das Fases	44
3.5. Efeito do Ânion sobre o Equilíbrio Termodinâmico das Fases	45

3.6. Efeito da Massa Molar do Copolímero sobre o Equilíbrio das Fases.....	47
4. CONCLUSÃO	49
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
ARTIGO 2: Sistemas Aquosos Trifásicos: Nanoestruturas Determinando Macroestruturas.....	54
RESUMO	54
1. INTRODUÇÃO	55
2. MATERIAL E MÉTODO	57
2.1. Materiais	57
2.2. Análise Quantitativa das Fases.....	57
2.3. Caracterização Estrutural das Fases Superior, Intermediária e Inferior..	58
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
3.1. Formação do Sistema Aquoso Trifásico (SAT) e Diagrama de Fase a 25°C	60
3.2. Caracterização das Estruturas das Fases Superior, Intermediária e Inferior.....	63
4. CONCLUSÃO	66
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Delta_{\text{hyd}}G$	Varição da energia livre de Gibbs de hidratação
$\Delta_{\text{mic}}H$	Varição da entalpia de micelização
$\Delta_{\text{mix}}G$	Varição da energia livre de Gibbs de mistura
$\Delta_{\text{mix}}H$	Varição da entalpia de mistura
$\Delta_{\text{mix}}S$	Varição da entalpia de mistura
$\Delta_{\text{sol}}H$	Varição da entalpia de solução
CB	Curva Binodal
CFI	Composição da fase inferior
CFS	Composição da fase superior
CG	Composição global
CLA	Comprimento da linha de amarração
C_P^S e C_P^I	Composição de polímero na fase superior e na fase inferior respectivamente
C_S^S e C_S^I	Composição de sal na fase superior e na fase inferior respectivamente
F68	Copolímero tribloco (EO) ₈₀ (PO) ₃₀ (EO) ₈₀ massa molar média 8400 g.mol ⁻¹
FI	Fase Inferior
FM	Fase Intermediária
FS	Fase superior
I(q)	Intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento
ILA	Inclinação da linha de amarração
L35	Copolímero tribloco (EO) ₁₁ (PO) ₁₆ (EO) ₁₁ massa molar média

	1900 g.mol ⁻¹
L64	Copolímero tribloco (EO) ₁₃ (PO) ₃₀ (EO) ₁₃ massa molar média 2900 g.mol ⁻¹
LA	Linha de amarração
P_c	Ponto crítico
PEO	Poli(óxido de etileno)
PPO	Poli(óxido de propileno)
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
q	Vetor de espalhamento
SAB	Sistema Aquoso Bifásico
SAT	Sistema Aquoso Trifásico
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1	Representação de um sistema aquoso bifásico formado por F68 (MM=8400 g.mol ⁻¹)+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O a 25 °C.	3
Figura 2	Diagrama de fase de SAB expresso em coordenadas retangulares.	4
Figura 3	Diagrama de fase de SAB: Volume das fases vs. Composição global.	5
Figura 4	Estrutura química do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO.	6

ARTIGO 1: Novos Sistemas Aquosos Bifásicos Constituídos por Copolímero Tribloco + Sal + H₂O em Diferentes Temperaturas.

Figura 1	Comparação entre os resultados obtidos com a titulação turbidimétrica (■) e com a análise das fases (●) a 25 °C para os sistemas contendo o copolímero F68.	25
Figura 2	Comparação entre os resultados obtidos com a titulação turbidimétrica (■) e com a análise das fases (●) a 25 °C para os sistemas contendo o copolímero L64.	25
Figura 3	Comparação entre os resultados obtidos com a titulação turbidimétrica (■) e com a análise das fases (●) a 25 °C para o sistema contendo o copolímero L35	26
Figura 4	Diagramas de fase dos sistemas: F68+C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ +H ₂ O a 25 °C e L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O a 15 °C.	27
Figura 5	Efeito da temperatura, (▲) 10, (●) 25 e (■) 40 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema: F68+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O.	37
Figura 6	Efeito da temperatura, (▲) 10, (●) 25 e (■) 40 °C, sobre os equilíbrios de fase dos sistemas: F68+Sal+H ₂ O.	40
Figura 7	Efeito da temperatura, (▲) 5, (●) 15 e (■) 25 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O.	41

Figura 8	Efeito da temperatura, (▲) 10, (●) 25 e (■) 40 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema: L35+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O.	41
Figura 9	Efeito da temperatura, (▲) 5, (●) 15 e (■) 25 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema: L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O.	43
Figura 10	Efeito do cátion, (■) Na ⁺ e (●) Li ⁺ , sobre os equilíbrios de fase dos sistemas: L64+Na ₂ SO ₄ ou Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 15 °C.	44
Figura 11	Efeito do ânion, (▲) carbonato, (●) Citrato, (■) Tartarato, (◆) Succinato sobre os equilíbrios de fase dos sistemas F68+Sal de sódio+H ₂ O a 25 °C.	45
Figura 12	Estrutura dos ânions avaliados.	47
Figura 13	Efeito da massa molar do copolímero, (●) F68; (■) L35, sobre os equilíbrios de fase dos sistemas: F68 ou L35+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O a 25 °C	47

ARTIGO 2: Sistemas Aquosos Trifásicos: Nanoestruturas Determinando Macroestruturas

Figura 1	Sistema aquoso trifásico: L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 25 °C	60
Figura 2	Diagrama de fase do sistema: L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O, (●) SAB; (▲) SAT, a 25 °C.	61
Figura 3	Padrão de espalhamento (A) e curva de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (B) da fase intermediária do SAT.	63
Figura 4	Padrão de espalhamento (A) e curva de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (B) da fase superior do SAT, (—) horizontal, (—) vertical.	64
Figura 5	Padrão de espalhamento (A) e curva de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (B) da fase inferior do SAT.	65

ÍNDICE DE TABELAS

INTRODUÇÃO

Tabela 1	Constituintes dos SAB (polímero/copolímero + eletrólito + H ₂ O) recentemente descobertos.	8
-----------------	---	---

ARTIGO 1: Novos Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) Constituídos por Copolímero Tribloco + Sal + H₂O em Diferentes Temperaturas

Tabela 1	Concentrações de copolímero e sal das soluções utilizadas nos testes de formação de fases e na titulação turbidimétrica de cada SAB.	21
Tabela 2	Constituintes dos sistemas aquosos bifásicos obtidos e temperaturas do equilíbrio termodinâmico.	22
Tabela 3	Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	32
Tabela 4	Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	32
Tabela 5	Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	33
Tabela 6	Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ +H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	33
Tabela 7	Dados do equilíbrio de fase do sistema: L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O a 5, 15 e 25 °C.	34
Tabela 8	Dados do equilíbrio de fase do sistema: L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 5, 10 e 25 °C.	34
Tabela 9	Dados do equilíbrio de fase do sistema: L35+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	35
Tabela 10	Valores dos comprimentos das linhas de amarração dos sistemas: F68 ou L35+sal+H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	36

Tabela 11	Valores dos comprimentos das linhas de amarração dos sistemas: L64+ Na ₂ SO ₄ ou Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 5, 15 e 25 °C.	37
Tabela 12	Valores das inclinações das linhas de amarração do sistema: F68+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	38
Tabela 13	Valores das inclinações das linhas de amarração dos sistemas: L35 ou F68+Sal+H ₂ O a 10, 25 e 40 °C.	42
Tabela 14	Valores das inclinações das linhas de amarração do sistema: L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 5, 15 e 25 °C.	42
Tabela 15	Valores das inclinações das linhas de amarração do sistema: L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O a 5, 15 e 25 °C.	43

ARTIGO 2: Sistemas Aquosos Trifásicos: Nanoestruturas Determinando Macroestruturas

Tabela 1	Dados do equilíbrio de fase do SAT: L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 25 °C.	62
Tabela 2	Dados do equilíbrio de fase do SAB: L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O a 25 °C.	62

RESUMO

TEIXEIRA, Leonel da Silva, M. Sc. Universidade Federal de Viçosa, março de 2009. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos constituídos por copolímero tribloco e sal em diferentes temperaturas.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Diagramas de fase de sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados por copolímero tribloco + sal + H₂O foram construídos em três temperaturas: Os SAB L64+Na₂SO₄+H₂O e L64+Li₂SO₄+H₂O a 5, 10 e 25 °C e os SAB L35+Na₂CO₃+H₂O, F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O, F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O, F68+Na₂CO₃+H₂O e F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O a 10, 25 e 40 °C. Foi verificado um efeito da temperatura na posição da curva binodal, demonstrando assim, haver uma contribuição entálpica para a formação das duas fases. O processo de separação de fases é exotérmico para o sistema L64+Na₂SO₄+H₂O e endotérmico para os demais sistemas. Foi verificado também que o aumento da temperatura promoveu o aumento da inclinação da linha de amarração. A capacidade do sódio em induzir a separação de fases em sistemas contendo L64 é maior que a do lítio. A capacidade dos diferentes ânions de induzir a formação de sistemas bifásicos contendo F68 seguiu a ordem: CO₃²⁻ > C₆H₅O₇³⁻ > C₄H₄O₆²⁻ > C₄H₄O₄²⁻. O aumento da massa molar do copolímero fez com que a formação de fase ocorresse em menores concentrações de sal e copolímero. Além destes sistemas bifásicos, obteve-se pela primeira vez um sistema aquoso trifásico (SAT) formado pelo copolímero tribloco L64+Li₂SO₄+H₂O. Os dados de equilíbrio das fases foram determinados a 25°C. A formação das três fases ocorre por um processo segregativo entre o copolímero e o sal. Medidas utilizando a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) demonstraram que a fase intermediária e a fase superior possuem nanoestruturas diferentes, sendo que, possivelmente, na fase superior as macromoléculas de L64 estejam formando estruturas semelhantes às de cristal líquido enquanto na fase intermediária as moléculas de copolímero estejam estruturadas na forma de micelas.

ABSTRACT

TEIXEIRA, Leonel da Silva, M. Sc. Universidade Federal de Viçosa, March 2009. **Liquid-liquid equilibrium of aqueous systems consisting of triblock copolymer and salt at different temperatures.** Adviser: Maria do Carmo da Silva Hespanhol. Co-Advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Phases diagrams of aqueous biphasic systems (ABS) formed by triblock copolymer+salt+H₂O were construed at three temperatures: The ABS L64+Na₂SO₄+H₂O and L64+Li₂SO₄+H₂O at 5, 10 and 25 °C and ABS L35+Na₂CO₃+H₂O, F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O, F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O, F68+Na₂CO₃+H₂O and F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O at 10, 25 and 40 °C. The effect of temperature on the position of the binodal curve was observed, thus demonstrating that there is an enthalpic contribution to the formation of two phases. The process of phases separation is exothermic for the system L64+Na₂SO₄+H₂O and endothermic for all other systems. It was found that the increase in temperature promoted the increasing slope of tie line (STL). The ability of sodium to induce phases separation in systems containing L64 is higher than that of lithium. The ability of different anions to induce the formation of two-phase systems containing F68 followed the order: CO₃²⁻ > C₆H₅O₇³⁻ > C₄H₄O₆²⁻ > C₄H₄O₄²⁻. The increase in molar mass of the copolymer resulted in the formation of phase which occurs at lower concentrations of salt and copolymer. In addition to these biphasic systems, an aqueous triphasic system (ATS) was obtained for the first time, formed by the triblock copolymer L64+Li₂SO₄+H₂O. Phases equilibrium data were determined at 25 °C. The formation of three phases occurs by a segregative process between the copolymer and salt. Measurements using the technique of small angle x-ray scattering (SAXS) have shown that the intermediate phase and upper phase have different nanostructures, and, possibly, the L64 macromolecules in the upper phase form structures which are similar to the liquid crystal, and in the intermediate phase the copolymer molecules are structured in the form of micelles.

1. INTRODUÇÃO

Sistemas que apresentam regiões com diferentes propriedades termodinâmicas intensivas denominadas de fases, sob determinadas condições termodinâmicas, recebem grande atenção por parte das indústrias e dos grandes centros de pesquisa em função das suas aplicabilidades em processos de extração, purificação e pré-concentração de solutos. Ao adicionarmos um soluto em um sistema constituído por duas fases ou mais, este tende a transferir-se preferencialmente para uma das fases. Tal transferência é dependente das propriedades físico-químicas do sistema tais como temperatura, pH, composição do sistema, dentre outras.¹

Apesar da aplicação dos sistemas aquosos bifásicos (SAB) na extração de solutos de origem biológica e íons metálicos ser considerada uma técnica de separação/extração eficiente, o mecanismo que governa a formação e a partição de solutos no SAB ainda é desconhecido, fazendo com que a obtenção de um SAB otimizado para a extração de um determinado soluto seja através de uma abordagem de tentativa e erro. A ausência de um modelo geral para a formação dos SAB é justificado pela grande quantidade e diferença (em natureza química) entre os possíveis solutos que são capazes de formar os SAB e, pela falta de dados termodinâmicos referentes à variação de entalpia, entropia, volume e capacidade calorífica dos processos de mistura dos componentes dos SAB, além da dependência com a temperatura.²

A maioria das atuais pesquisas com SAB enfoca o descobrimento de novos sistemas bifásicos, levando ao estudo detalhado do diagrama de fase, pois este fornece inúmeras informações, todas relacionadas à minimização da energia livre de Gibbs e ao estudo da influência de algumas propriedades físico-químicas, como pH, temperatura, composição e natureza do eletrólito formador sobre o equilíbrio termodinâmico presente nos SAB.

1.1. Histórico

O SAB foi descoberto por Beijerinck em 1896, quando este percebeu que ao misturar soluções aquosas de gelatina com agar ou gelatina e amido solúvel, o sistema resultante apresentava-se turvo e deixando-o em repouso por algum tempo, ocorria a formação de duas fases espontaneamente. Além disso, constatou que a fase superior era rica em gelatina e a fase inferior enriquecida por agar (ou amido), sendo que a água era o componente majoritário nas duas fases.^{3,4} Em estudos complementares, Ostwald e Hertel^{5,6} constataram que amidos com diferentes frações de amilose e amilopectina, produziam diferentes diagramas de fase. Esta descoberta permitiu concluir que pequenas variações nas interações moleculares têm grande influência sobre as composições das fases em equilíbrio. No final da década de 40, Dobry e Boyer-Kawenoki,^{7,8} na tentativa de verificar uma possível generalidade do fenômeno de separação de fases, realizaram um estudo sobre a miscibilidade de um grande número de diferentes pares de polímeros, dissolvidos em solventes orgânicos ou em solução aquosa. Os autores observaram que dos 35 pares de macromoléculas estudados, apenas quatro não resultaram na formação das duas fases. Fato que levou à conclusão de que a incompatibilidade de polímeros é um fenômeno geral. A grande potencialidade de aplicação destes sistemas à partição/purificação de materiais biológicos foi evidenciada a partir de 1950, pelos trabalhos realizados por Per-Akea Albertsson,⁹ uma vez que a água estava presente em grande quantidade nas duas fases, levando a redução do risco de ocorrer mudanças nas estruturas e perda das atividades biológicas das biomoléculas. Em 1984, Zavarova e colaboradores¹⁰ começaram a desenvolver pesquisa envolvendo a aplicação dos SAB para a extração de metais. Estes foram os primeiros trabalhos que serviram de base para a realização de centenas de outros, sendo que estes englobam o desenvolvimento de novos SAB, caracterização e aplicação destes sistemas à separação de solutos específicos.

1.2. Sistemas Aquosos Bifásicos: Conceitos

Os SAB são sistemas que apresentam duas fases líquidas em equilíbrio, sendo que ambas são constituídas majoritariamente por água. Os SAB podem ser formados a partir da mistura de soluções aquosas de dois polímeros hidrossolúveis ou pela mistura de um polímero, um eletrólito e água, desde que certas condições termodinâmicas (temperatura, pressão e composição) sejam atendidas. No caso dos SAB constituídos por polímero, sal e água, geralmente, observa-se que a fase superior é enriquecida por polímero e a inferior por eletrólito (Figura 1). Na maioria dos casos, a composição global e a composição de cada fase são definidas em termos de porcentagem massa/massa, % (m/m).

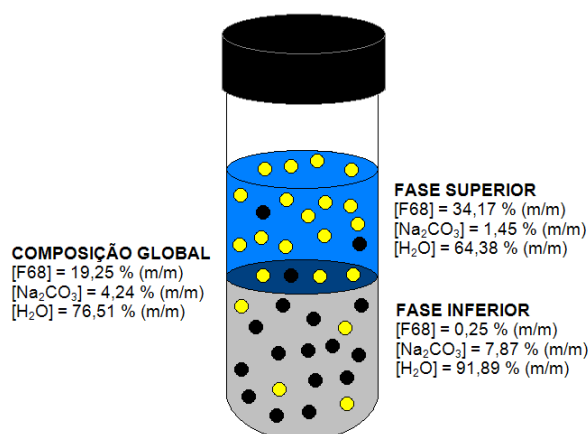


Figura 1. Representação de um sistema aquoso bifásico formado por F68 (MM=8400 g.mol⁻¹)+Na₂CO₃+H₂O a 25 °C.

As composições dos SAB são representadas em diagramas que podem ser retangulares ou triangulares. Nos diagramas retangulares a abscissa representa a composição de eletrólito e a ordenada representa a composição de polímero presente no sistema. Nestes diagramas encontram-se informações fundamentais para o entendimento e aplicação dos SAB, tais como, as composições globais (CG) que irão formar sistemas com duas fases ou apenas uma, a composição da fase superior (CFS) e inferior (CFI), a curva binodal (CFSPcCFI) que separa a região bifásica da região monofásica (Figura 2), sendo que a posição da linha binodal depende do tipo e da massa molar do polímero, da natureza do eletrólito, da temperatura e do pH do meio. E por

último, encontram-se as linhas de amarração (LA) que são retas que ligam os pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio.

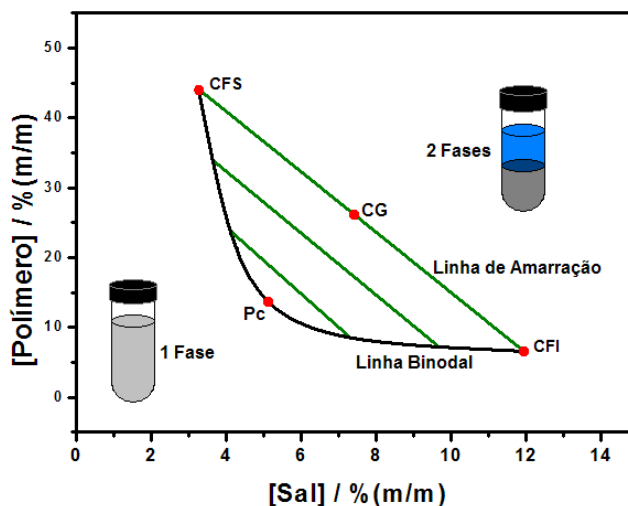


Figura 2. Diagrama de fase de SAB expresso em coordenadas retangulares.

Os pontos que formam uma linha de amarração são composições globais dos sistemas que possuirão fases superiores com propriedades intensivas (densidade, viscosidade, composição, etc) iguais, porém, com propriedades extensivas (massa, volume, etc) diferentes. O mesmo raciocínio é válido para a fase inferior. Deste modo, à medida que se desloca em cima de uma linha de amarração, em direção a parte inferior do diagrama, por exemplo, obtêm-se composições globais que formarão SAB com volume de fase inferior maior (Figura 3). Por outro lado, quando se desloca em direção a parte superior do diagrama, ocorre o inverso, obtêm-se sistemas com volume de fase superior maior. O ponto D (Figura 3) representa uma composição global que pertence a uma linha de amarração com comprimento menor que a linha de amarração que contém o ponto B, isto significa que a diferença entre as propriedades termodinâmicas das fases do sistema com composição global D são menores do que aquelas apresentadas entre as fases do sistema com composição global B. A diminuição sucessiva nos comprimentos das linhas de amarração leva de encontro ao ponto Pc, denominado ponto crítico. À medida que as composições das duas fases do sistema aproximam deste ponto, a diferença

entre as propriedades termodinâmicas dessas fases diminuem até que teoricamente, tornam-se iguais.

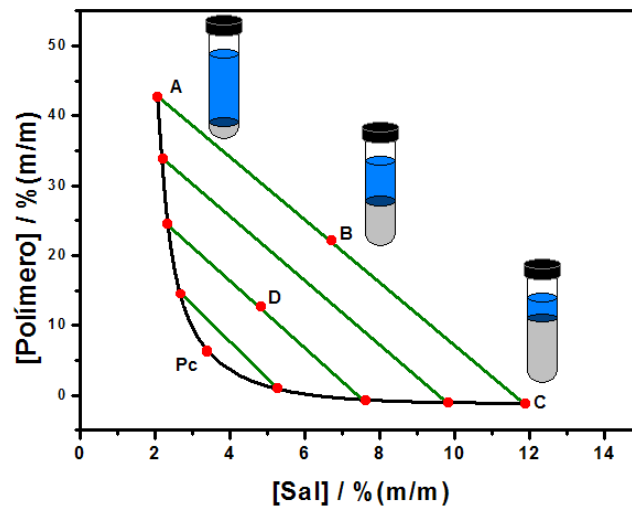


Figura 3. Diagrama de fase de SAB: Volume das fases vs. Composição global.

Próximo ao ponto crítico (P_C), as propriedades de um sistema aquoso bifásico são mais sensíveis às mudanças em sua composição total.¹¹ Deste modo o comprimento da linha de amarração (CLA) é um importante parâmetro termodinâmico utilizado para medir a diferença entre as propriedades intensivas das fases em equilíbrio. Este parâmetro é calculado a partir dos valores de composição dos solutos de cada fase, de acordo com a equação 1:

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (1)$$

em que C_P^S e C_P^I são as concentrações de copolímero e C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal % (m/m) nas fases superior e inferior, respectivamente.

1.3. Copolímeros Triblocos

Existem SAB constituídos por diferentes tipos de macromoléculas. Até recentemente, os SAB mais utilizados para o estudo de recuperação e purificação de bioprodutos eram os constituídos por poli(óxido de etileno) PEO + dextrana (polissacarídeo) ou PEO + Fosfato de Potássio.¹² Entretanto, estes sistemas apresentam desvantagens como o alto custo da dextrana e dificuldades para separar as biomoléculas da fase polimérica, pois apesar do PEO ser um polímero termosseparável, seu ponto de turvação é muito alto (acima de 100 °C), não possibilitando seu uso em um processo de termosseparação para extração de biomateriais. Neste contexto, surgiram novos SAB formados por copolímeros tribloco e sais inorgânicos.¹³⁻¹⁵ Estes novos sistemas apresentam baixo custo, baixa viscosidade, um curto tempo para a separação das fases e baixos pontos de névoa.

Os copolímeros triblocos são compostos por três blocos de polímeros que são designados por PEO-PPO-PEO ou $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ conforme representado na Figura 4.

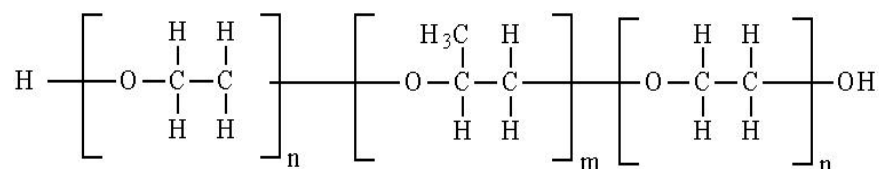


Figura 4. Estrutura química do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO.

O bloco intermediário de poli(óxido propileno) (PPO) é o mais hidrofóbico do que os blocos de PEO das extremidades, devido ao grupo metil extra na unidade PO. A presença desta diferença de hidrofobicidade entre os blocos dos copolímeros possibilita o fenômeno de micelização e formação de gel dependendo da concentração e temperatura das soluções de copolímeros. Assim, a temperatura é um importante parâmetro, quando se usa o copolímero como uma das fases na partição de biomoléculas. Um aumento da temperatura causa um aumento na hidrofobicidade dos diferentes blocos, estimulando as

cadeias dos monômeros a se agregarem em estruturas do tipo micelas. Estas estruturas constituem-se de um núcleo formado por unidades PO, que são rodeadas por cadeias hidratadas de PEO.¹⁶

1.4. Novos Sistemas Aquosos Bifásicos

Como mencionado anteriormente, as pesquisas envolvendo os SAB, em quase sua totalidade, enfocam a obtenção de novos SAB, construção de seus respectivos diagramas de fase, partição/extração de bioprodutos^{17, 18, 19, 20} e íons metálicos^{21, 22, 23} e estudo da influência da variação de parâmetros físico-químicos sobre a partição.

Com relação à obtenção de novos SAB observa-se um grande número de trabalhos englobando uma diversidade de polímeros e eletrólitos como constituintes destes novos sistemas, entretanto ainda são poucos os sistemas constituídos por copolímero tribloco (Tabela. 1).

Esta diversidade de sistemas é muito relevante, uma vez que, passamos a ter um grande número de possibilidade de diferentes interações que cada novo sistema possa efetuar com um determinado soluto, conseqüentemente aumentando as chances de encontramos um sistema em que um soluto particione preferencialmente para uma das fases, mesmo quando este estiver na presença de outro soluto com características semelhantes. Deste modo, amplia-se o campo de aplicação dos SAB. Além disso, tais estudos servem de parâmetros para a previsão de comportamentos que novos sistemas apresentarão, aumentando assim o potencial de aplicação.

De modo geral, os estudos realizados com os novos sistemas constituídos por polímero ou copolímero+sal+H₂O demonstram que em apenas alguns casos a variação de temperatura não tem influência significativa sobre a posição da curva binodal (CB), indicando que nestes casos a separação de fases é entropicamente governada.^{33, 39, 44} Para a maioria dos casos citados anteriormente, o aumento de temperatura promove o aumento da região bifásica.^{14, 15, 31, 45}

Tabela 1. Constituintes dos SAB (polímero/copolímero+eletrólito+H₂O) recentemente descobertos.

Polímero ou copolímero	Sal	Referências
PEO 400	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou Cs ₂ CO ₃	23 e 25
PEO 600	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	19, 24, 26 e 27
PEO 1000	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	19, 24, 25, 26, 27 e 28
PEO 1450	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	19 e 26
PEO 1500	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ou NH ₄ NH ₂ CO ₂	24, 28, 29, 30, 31, 32 e 33
PEO 1550	Na ₂ SO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄	34 e 35
PEO 2000	H ₃ PO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , NaOH, KOH ou (NH ₄) ₂ SO ₄	36 e 13
PEO 3000	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	28
PEO 3350	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	26 e 32
PEO 3400	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄	24
PEO 3500	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ ou MgSO ₄	37
PEO 4000	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ , CuSO ₄ , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , NaNO ₃ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄ , Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , NH ₄ NH ₂ CO ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ou K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	25, 29, 30, 31, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 e 45
PEO 6000	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , NH ₄ NH ₂ CO ₂ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ , MgSO ₄ , Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ ou NaCHO ₂	28, 29 e 46
PEO 8000	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	24 e 26
PEO 10000	MgSO ₄	47
PEO 12000	(NH ₄) ₂ SO ₄	13
PEO 20000	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ ou CuSO ₄	24 e 48
PPO 400	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ ou Na ₂ CO ₃	49
PPO2000	(NH ₄) ₂ SO ₄	13
PVP-K15 10000	(NH ₄) ₂ SO ₄	13
PVP 10000	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	50
L35	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ ou MgSO ₄	14 e 15
L62	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	51
L64	(NH ₄) ₂ SO ₄ ou K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄	13 e 51
F38	NH ₄ NH ₂ CO ₂	18
F68	K ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ou NH ₄ NH ₂ CO ₂	18, 14 e 15

Uma exceção para este comportamento foi verificado para o sistema PEO1500+Na₃C₆H₅O₇+H₂O em que o aumento da temperatura resultou no deslocamento da curva binodal em direção as regiões de maiores concentrações de polímero e sal.³¹ Com relação à contribuição dos eletrólitos formadores dos sistemas ao processo de separação foi observado que diferentes cátions, bem como, diferentes ânions apresentam capacidades distintas em promover a separação de fases. Exemplificando, estudos desenvolvidos com o polímero PEO (massa molar média 6000 g.mol⁻¹) e sais de sulfato, apresentaram a seguinte ordem de capacidade de induzir a separação de fases: Zn²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > Li⁺.⁴⁴ Segundo os autores, tal ordem é consequência das energias de interação efetuadas entre os cátions e os segmentos EO da molécula de polímero e do aumento da entropia translacional das moléculas de moléculas de água que são liberadas durante a consolidação das interações.² Quando utilizou-se o mesmo polímero (PEO 6000), porém diferentes sais de sódio, a capacidade dos ânions de induzir a separação de fase seguiu a ordem: HPO₄²⁻ > SO₄²⁻ > C₄H₄O₄²⁻ > OH⁻ > CHO₂⁻. O aumento de carga dos ânions e a variação da energia livre de Gibbs de hidratação ($\Delta_{\text{hyd}}G$) foram os parâmetros utilizados pelos autores para justificar as diferentes capacidades dos ânions de induzir a formação de fases. Assim quanto maior for carga do ânion e mais negativo for o valor da $\Delta_{\text{hyd}}G$ menores concentrações do eletrólito são exigidas para que o processo de formação de fase ocorra.⁴⁶ A massa molar do polímero, também, influencia a posição da curva binodal do diagrama de fases. Observou-se que polímeros com maior massa molar induz mais facilmente a separação de fase.^{26, 31} Fato esperado, uma vez que o aumento do tamanho da macromolécula causa um decréscimo no número de diferentes configurações moleculares resultando na diminuição da miscibilidade do polímero.¹⁵ O mesmo não ocorreu nos diagramas de fase dos SAB L35+Fosfato de potássio+H₂O e F68+Fosfato de potássio+H₂O (L35 e F68 possuem massas molares média iguais a 1900 e 8400 g.mol⁻¹, respectivamente) onde foi verificado sobreposição dos diagramas. No caso dos copolímeros tribloco deve-se levar em consideração o fato do efeito da massa molar poder ser compensado pela hidrofobicidade apresentada pelos grupos PO (óxido de propileno) presentes nos copolímeros, estes grupos interagem menos intensamente com as moléculas de água, fato evidenciado pela maior

concentração de copolímero nas fases superiores quando se compara com a composição de polímero de sistemas formado por PEO. Desta forma, quanto maior for a porcentagem de PO do copolímero, menor será sua solubilidade. No caso em questão, apesar do L35 apresentar menor massa molar que o copolímero F68, ele apresenta 50% de grupos PO contra os 20% do F68, deste modo equiparando à capacidade de indução de separar fase do copolímero F68.¹⁴ Entretanto, este comportamento não é observado para todos os SAB formados por copolímero tribloco. Em sistemas formados por L35 ou F68+ Na₂SO₄ ou Li₂SO₄ ou MgSO₄+H₂O o efeito da massa molar predominou sobre a diferença de hidrofobicidade.¹⁵

Com esta revisão de literatura percebe-se que não existe um único padrão referente à influência dos parâmetros físicos sobre os diagramas de fase, devido ao fato de cada sistema possuir interações específicas, sendo necessário, desta forma, o maior número possível de dados experimentais envolvendo diferentes tipos de macromoléculas e eletrólitos. Deste modo, este trabalho irá contribuir para a ampliação dos conhecimentos referentes à formação de fases em sistemas aquosos constituídos por copolímeros triblocos e sais, visto que o número de trabalhos envolvendo tais copolímeros é substancialmente inferior ao número de trabalhos utilizando polímero. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo descobrir novas combinações de copolímero e sal que geram sistemas aquosos bifásicos, obter seus respectivos diagramas de fases e avaliar os efeitos de alguns parâmetros físico-químicos (temperatura, natureza do eletrólito e massa molar da macromolécula) sobre o equilíbrio de fases.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Moteiro Filho, E. S.; Equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos poliméricos. **2001**, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado.
- (2) da 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.
- (3) Beijerinck, M. W. Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen Stärke. *Zbl. Bakt. II Natur.* **1896**, 627, 697-699.
- (4) Beijerinck, M. W. Ueber Emulsionsbildung bei der Vermischung wässriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1910**, 7, 16-20.
- (5) Ostwald, W.; Hertel, R. H. Kolloidchemische reaktionen zwischen Solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten. I. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1929**, 47, 258-268.
- (6) Ostwald, W.; Hertel, R. H. Kolloidchemische reaktionen zwischen Solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten. II. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1929**, 47, 357-370.
- (7) Dobry, A.; Boyer-Kawenoki, F. J. Phase separation in polymer solution. *Polym. Sci.* **1947**, 2, 90-100.
- (8) Dobry, A. Sur l'incompatibilité des macromolécules en solution. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1948**, 57, 280-285.
- (9) Tiselius, A.; Porath, J.; Albertsson, P.A. Separation and fractionation of macromolecules and particles. *Science* **1963**, 141, 13-20.
- (10) 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. *Mikrochim. Acta* **1984**, 84, 449-458.
- (11) Albertsson, P. A. Partition of cell particles and macromolecules. 2nd Ed., Ed. John Wiley, New York, **1971**.
- (12) Svensson, M.; Joabsson, F.; Linse, P.; Tjerneld, F. Partitioning of hydrophobic amino acids and oligopeptides in aqueous two-phase system

containing self-aggregating block copolymer effects of temperature, salts and surfactants. *J. Chromatogr. A* **1997**, 761, 91-101.

(13) 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* **1996**, 680, 231-236.

(14) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; do 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.

(15) da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Amin, J. J.; 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.

(16) Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. M. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: Thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules* **1994**, 27, 2414-2425.

(17) Malpiedi, L. P.; Picó, G.; Nerli, B. Features of partitioning pattern of two pancreatic enzymatic precursors: Trypsinogen and chymotrypsinogen in polyethyleneglycol sodium citrate aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. B* **2008**, 870, 1-7.

(18) 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. Eng. J.* **2007**, 37, 311-318.

(19) Imelio, N.; Marini, A.; Spelzini, D.; Picó, G.; Farruggia, B. Pepsin extraction from bovine stomach using aqueous two-phase systems: Molecular mechanism and influence of homogenate mass and phase volume ratio. *J. Chromatogr. B* **2008**, 873, 133-138.

(20) Banik, R. M.; Santhiagu, A.; Kanari, B.; Sabarinath, C.; Upadhyay, S. N. Technological aspects of extractive fermentation using aqueous two-phase systems. *World J. Microb. Biot.* **2003**, 19, 337-348.

(21) da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Química Nova* **2006**, 29, 1332–1339.

(22) Bulgariu, L.; Bulgariu, D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol–inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species. *J. Chromatogr. A* **2008**, 117–124.

(23) Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, 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.

(24) Lei, X.; Diamond, A. D.; Hsu, J. T. Equilibrium phase behavior of the poly(ethylene glycol)/potassium phosphate/water two-phase system at 4 °C. *J. Chem. Eng. Data* **1990**, 35, 420–423.

(25) Ma, B.; Hu, M.; Li, S.; Jiang, Y.; Liu, Z. Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system poly(ethylene glycol) + Cs₂CO₃ + H₂O. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 792–795.

(26) Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B. B.; Picó, G. A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycols) of different molecular weight and sodium citrate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 209–212.

(27) Frerix, A.; Schönwald M.; Geilenkirchen, P.; Müller, M.; Kula, M. R.; Hubbuch, J. Exploitation of the coil–globule plasmid DNA transition induced by small changes in temperature, pH salt, and poly(ethylene glycol) compositions for directed partitioning in aqueous two-phase systems. *Langmuir* **2006**, 22, 4282–4290.

(28) Zhua, J.; Yan, X.; Chenb, H.; Wang, Z. In situ extraction of intracellular L-asparaginase using thermoseparating aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. A* **2007**, 1147, 127–134.

(29) Dallora, N. L. P.; Klemz, J. G. D.; Pessôa Filho, P. A. Partitioning of model proteins in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium carbamate. *Biochem. Eng. J.* **2007**, 37, 92–97.

(30) Haghtalab, A.; Mokhtarani, B. The UNIFAC-NRF activity coefficient model based on group contribution for partitioning of proteins in aqueous two phase (polymer + salt) systems. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, 37, 289–295.

- (31) de Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Fontes, M. P. F. Liquid–liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 895–899.
- (32) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Amin Junior, J.; Martins, J. P.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Hydrophobic effect on the partitioning of $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *60*, 103–112.
- (33) Martins, J. P.; Carvalho, C. P.; 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.
- (34) Bulgariu, L.; Bulgariu, D. The influence of phase-forming SALT salt on Cd(II) extraction in aqueous PEG-based two-phase systems. *Rev. Roum. Chim.* **2008**, *53*, 141–147.
- (35) Bulgariu, L.; Bulgariu, D. The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system using Cl^- ions as extracting agent. *J. Serb. Chem. Soc.* **2007**, *72*, 289–297.
- (36) Rogers, R. D.; Bauer, C. B. Partitioning behavior of Group 1 and 2 cations in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. B* **1996**, *680*, 237-241.
- (37) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; de Aquino R. A. N.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23540-23546.
- (38) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. PEO- $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ (M = Fe, Mn, or Cr) interaction as a driving force in the partitioning of the pentacyanonitrosylmetallate anion in ATPS: Strong effect of the central atom. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11669-11678.
- (39) de Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Francisco, K. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Rojas, E. E. G. Equilibrium Data of the Biphasic System

Poly(ethylene oxide) 4000 + Copper Sulfate + Water at (5, 10, 35, and 45) °C. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1571-1573.

(40) Graber, T. A.; Taboada, M. E. Liquid-liquid equilibrium of the poly(ethylene glycol) + sodium nitrate + water system at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 182-184.

(41) Hu, M.; Zhai, Q.; Jiang, Y.; Jin, L.; Liu, Z. Liquid-liquid and liquid-liquid-solid equilibrium in PEG + Cs₂SO₄ + H₂O. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1440-1443.

(42) Zafarani-Moattar, M. T.; Hamzehzadeh, S.; Hosseinzadeh, S. Phase diagrams for liquid-liquid equilibrium of ternary poly(ethylene glycol) + disodium tartrate aqueous system and vapor-liquid equilibrium of constituting binary aqueous systems at $T = (298.15, 308.15, \text{ and } 318.15)\text{K}$ Experiment and correlation. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *268*, 142-152.

(43) Amaresh, S. P.; Murugesan, S.; Regupathi, I.; Murugesan, T. Liquid-liquid equilibrium of poly(ethylene glycol) 4000 + diammonium hydrogen phosphate + water at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1574-1578.

(44) Martins, J. P.; de Oliveira, F. C.; Coimbra, J. S. R., da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Nascimento, I. S. B. Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000 + water + sulfate salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2441-2443.

(45) Carvalho, C. P.; Coimbra, J. S. R.; Costa, I. A. F.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Maffia, M. C. Equilibrium data for PEG 4000 + salt + water systems from (278.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 351-356.

(46) Zafarani-Moattar, M. T.; Hamzehzadeh, S. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and sodium succinate or sodium formate. *Calphad* **2005**, *29*, 1-6.

(47) Rasa, H.; Mohsen-Nia, M.; Modarress, H. Phase separation in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and magnesium sulphate at different temperatures. *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 573-579.

(48) Mohsen-Nia, M.; Rasa, H.; Modarress, H. Liquid-liquid equilibria for the poly(ethylene glycol) + water + copper sulfate system at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 946-949.

(49) Zafarani-Moattar, M. T.; Sadeghi, R. Phase diagram data for several PPG + salt aqueous biphasic systems at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 947-950.

(50) Sadeghi, R. Vapor–liquid equilibrium in aqueous systems containing poly(vinylpyrrolidone) and sodium citrate at different temperatures-Experimental and modeling. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, 249, 33–41.

(51) 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 Equilib.* **2004**, 215, 1-15.

ARTIGO 1: Novos Sistemas Aquosos Bifásicos Constituídos por Copolímero Tribloco + Sal + H₂O em Diferentes Temperaturas.

RESUMO

Diagramas de fases de sistemas aquosos bifásicos formados por copolímero tribloco+sal+H₂O foram obtidos em três temperaturas: Os SAB L64+Na₂SO₄+H₂O e L64+Li₂SO₄+H₂O a 5, 10 e 25 °C e os SAB L35+Na₂CO₃+H₂O, F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O, F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O, F68+Na₂CO₃+H₂O e F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O a 10, 25 e 40 °C. Foi verificado um efeito da temperatura sobre a posição da curva binodal, demonstrando assim, haver uma contribuição entálpica para a formação das duas fases. O processo de separação de fases é exotérmico para o sistema L64+Na₂SO₄+H₂O e endotérmico para os demais sistemas. O aumento da temperatura promoveu o aumento na inclinação da linha de amarração. A capacidade do sódio em induzir a separação de fases em sistemas contendo L64 é maior que a do lítio. A capacidade dos diferentes ânions de induzir a formação de sistemas contendo F68 seguiu a ordem: CO₃²⁻ > C₆H₅O₇³⁻ > C₄H₄O₆²⁻ > C₄H₄O₄²⁻. O aumento da massa molar do copolímero fez com que a formação de fase ocorresse em menores concentrações de sal e copolímero.

1. INTRODUÇÃO

O sistema aquoso bifásico (SAB) é uma técnica de extração eficiente para separação, pré-concentração e purificação de proteínas,¹⁻³ organelas celulares,^{4,5} membranas^{6,7} e íons metálicos.⁸⁻¹⁰ Os SAB podem ser formados pelas misturas aquosas dos seguintes componentes: polímero1 + polímero2 (polímeros com estruturas químicas diferentes),¹¹⁻¹³ polímero + sal,¹⁴⁻¹⁷ surfatante + polieletrólito¹⁸ e, mais recentemente, sal + sal,¹⁹ sendo que a água é o componente majoritário em todos os tipos. Devido ao fato de seus constituintes não serem tóxicos, inflamáveis ou cancerígenos, este método é considerado ambientalmente seguro. Apesar da existência de um grande número de dados de equilíbrio de fase para diferentes SAB, ainda é escasso o conhecimento termodinâmico sobre o processo de formação destes sistemas bifásicos. Isto se deve principalmente ao fato destes estudos concentrarem-se em dois SAB: poli(óxido de etileno) (PEO) + dextrana + água e PEO + Fosfatos + água. Destes dois, o segundo apresenta vantagens estratégicas como baixo custo, baixa viscosidade e curto tempo de separação de fase. Entretanto, o sistema PEO + Fosfatos + água apresenta dificuldades no momento de isolar o soluto da fase polimérica, principalmente quando este é biológico. Uma solução para este problema é a utilização de polímeros ou copolímeros termosseparáveis.^{3,20,21} Soluções aquosas destas macromoléculas termosensíveis, quando submetidas a variações moderadas de temperaturas separam-se em duas fases, uma contendo o polímero e a outra rica em água mais o soluto. Apesar de o PEO ser um polímero termosseparável, sua temperatura de separação de fase é acima de 100 °C, o que inviabilizaria a utilização deste para a separação de material biológico, pois com certeza ocorrerá perda de atividade biológica ou da estrutura molecular. Uma classe de macromoléculas termosseparáveis, promissora para os processos de separação utilizando os SAB, é a dos copolímeros triblocos, que são formados por unidades de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), PPO. Os SAB formados por estes copolímeros tem sido aplicados na partição de biomoléculas hidrofóbicas e hidrofílicas principalmente devido ao fato de soluções aquosas de copolímeros $(PEO)_n-(PPO)_m-(PEO)_n$ apresentarem baixas temperaturas de separação de fase e também pelo fato de, a partir de certa

temperatura e concentração, formarem agregados micelares.²² Para aumentar a potenciabilidade da aplicação dos SAB formados por copolímeros triblocos e também para a compreensão das interações responsáveis pela separação de fase, é necessário a obtenção dos dados de equilíbrio de fase. Além disto, estes diagramas de fases são importantes para o desenvolvimento de modelos que predizem as composições de fase em diferentes temperaturas. Neste trabalho, os SAB compostos por L64+Na₂SO₄+H₂O, L64+Li₂SO₄+H₂O, L35+Na₂CO₃+H₂O, F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O, F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O, F68+Na₂CO₃+H₂O e F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O foram preparados em três temperaturas (5, 15 e 25 °C para os sistemas contendo L64 e 10, 25 e 40 °C para os sistemas contendo L35 ou F68) e obtidos os dados de equilíbrio de fase. Avaliou-se, também, a influência da massa molar do copolímero, temperatura e natureza do eletrólito formador sobre as composições de fase.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram os copolímeros triblocos L35 (EO)₁₁(PO)₁₆(EO)₁₁, L64 (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃ e F68 (EO)₈₀(PO)₃₀(EO)₈₀ com massa molar média 1900, 2900 e 8400 g.mol⁻¹, respectivamente, obtidos junto a Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, USA). Os sais Na₂SO₄ (99%), Li₂SO₄.H₂O (99%), Na₂CO₃ (99%), citrato de sódio Na₃C₆H₅O₇.2H₂O (99%), tartarato de sódio Na₂C₄H₄O₆.2H₂O (99%) todos obtidos da empresa Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e succinato de sódio Na₂C₄H₄O₄.6H₂O (99%) (Carlo Erba). Água Milli-Q (Milipore, USA) foi usada em todas as soluções.

2.2. Titulação Turbidimétrica

Antes de dar início aos experimentos de obtenção das curvas turbidimétricas foram realizados testes qualitativos com objetivo de verificar quais combinações de copolímero e sal iriam resultar em sistemas bifásicos. Estes testes foram efetuados fazendo adições de 1 em 1 mL de soluções salinas concentradas em 3 mL de soluções concentradas de copolímero. No caso em que ocorreu turvação teve-se a confirmação da possibilidade de formação de fases.

Os procedimentos referentes às titulações turbidimétricas seguiram as seguintes etapas: inicialmente, em tubos de ensaio de vidro, foi pesado 1 g de solução concentrada de polímero com incerteza de $\pm 0,0001$ g, sobre o qual foram adicionadas alíquotas de solução de sal concentrada (Tabela 1). Esta adição foi realizada de 10 em 10 μ L até ocorrer turvação do sistema resultante. Após a turvação foi adicionado 100 μ L de água com finalidade de deixar a solução límpida novamente. No mesmo tubo de ensaio, este procedimento foi repetido até obtenção de uma faixa ampla de composição.

Tabela 1. Concentrações de copolímero e sal das soluções utilizadas nos testes de formação de fases e na titulação turbidimétrica de cada SAB.

SAB	Composição % (m/m)	
	Copolímero	Sal
L35+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O	60	20
L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	60	20
L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O	60	20
F68+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O	30	20
F68+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O	40	30
F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O	40	25
F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ +H ₂ O	40	25

A concentração de sal e copolímero, em cada turvação, foi calculada a partir das Equações 1 e 2. Todo procedimento foi realizado em banho termostático modelo CT54HT da Schott Gerate GMBH (Alemanha) a (25,0 ± 0,1) °C.

$$C_P = \left[(m_{IP} \times C_{PI}) / (m_{IP} + N_S \times M_{MedS} + N_{AD} \times M_{MedA}) \right] \quad (1)$$

$$C_S = \left[(N_S \times M_{MedS} \times C_{SI}) / (m_{IP} + N_S \times M_{MedS} + N_{AD} \times M_{MedA}) \right] \quad (2)$$

em que C_P e C_S são as composições de copolímero e sal, respectivamente em cada turvação, m_{PI} massa de copolímero inicial, C_{PI} concentração inicial de polímero, C_{SI} concentração inicial de sal, N_S número de adições de sal, M_{MedS} massa média dos 10 µL da solução de sal, N_{AD} número de adições de água deionizada no decorrer da titulação turbidimétrica e M_{MedA} massa média dos 100 µL de água deionizada.

2.3. Análise Quantitativa das Fases

Os sistemas preparados (Tabela 2), em tubos de ensaios com tampa, para a obtenção dos diagramas de fase, foram obtidos a partir da pesagem de

quantidades apropriadas de água e das soluções concentradas dos copolímeros e sais utilizados. A quantidade de copolímero e sal necessária para a formação de duas fases foi calculada a partir dos dados obtidos com a titulação turbidimétrica, e levando em consideração que se desejava obter sistemas contendo uma massa total igual a 10 g. Em seguida, os tubos foram agitados manualmente e deixados em banho termostatizado (10, 25 e 40 °C para os sistemas contendo L35 ou F68 e 5, 15 e 25 °C para os sistemas contendo L64, uma vez que sistemas deste tipo em temperaturas maiores sofre o processo de formação de gel, dificultando a quantificação do sal e do copolímero de forma reprodutível). Os sistemas foram deixados no banho por pelo menos 72 horas para alçarem o equilíbrio termodinâmico.

Tabela 2. Constituintes dos sistemas aquosos bifásicos obtidos e temperaturas do equilíbrio termodinâmico.

Copolímero	Sal	Temperatura (°C)
L35	Na ₂ CO ₃	10, 25 e 40
L64	Na ₂ SO ₄	5, 10 e 25
	Li ₂ SO ₄	
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	
F68	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	10, 25 e 40
	Na ₂ CO ₃	
	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄	

Estabelecido o equilíbrio termodinâmico, alíquotas das fases superiores e inferiores foram coletadas com auxílio de seringas. Tais fases sofreram diluições adequadas à metodologia utilizada para quantificar os constituintes presentes em cada uma. No caso, a concentração do sal foi determinada através de um condutivímetro da Schott Geräte na faixa de fração mássica de $1,00 \times 10^{-3}$ a $2,50 \times 10^{-2}$ %. Foi necessário diluir a fase superior 400 vezes e a fase inferior 1350 vezes. O copolímero foi quantificado através do índice de refração de cada fase. O equipamento utilizado foi o Abbe Refractometer da Analytik Jena (Konrak, Zwse, Jena) acoplado a um banho Thermo Haake 003-5007 (Karlsruhe, Alemanha). Neste caso, foram realizadas diluições de 1,5 vezes tanto para fase inferior quanto para inferior. O índice de refração

fornecido pelo aparelho é referente ao sal e copolímero, assim foi necessário descontar a contribuição do sal. Uma vez que o índice de refração para as soluções analisadas apresentou-se como uma propriedade termodinâmica aditiva, o desconto foi feito apenas subtraindo a concentração total da solução (concentração referente ao sal e polímero) obtida com o índice de refração pela concentração de sal obtida com o condutivímetro conforme as equações 3, 4 e 5. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

$$[\text{Solução}] = A + B \cdot [\text{IR}_{\text{solução}}] \quad (3)$$

$$[\text{Solução}] = [\text{copolímero}] + [\text{Sal}] \quad (4)$$

$$[\text{copolímero}] = [\text{Solução}] - [\text{Sal}] \quad (5)$$

O ajuste sigmoidal realizado sobre as composições obtidas com a titulação turbidimétrica ou com a análise das fases para obtenção das curvas foi efetuado com o auxílio do programa Microcal Origin 7.5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo dos Diagramas de Fases

Foram determinados experimentalmente os diagramas de fases referentes aos SAB constituídos por L64+Na₂SO₄+H₂O, L64+Li₂SO₄+H₂O, L35+Na₂CO₃+H₂O, F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O, F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O, F68+Na₂CO₃+H₂O e F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O em três temperaturas. Em seguida avaliou-se o efeito de parâmetros físico-químicos, tais como, temperatura, natureza do eletrólito formador e massa molar sobre os diagramas de fases.

3.2. Titulação Turbidimétrica e Análise das Fases

Neste trabalho foram realizadas sete titulações turbidimétricas variando-se o copolímero utilizado, bem como, os sais inorgânicos adicionados. A partir dos gráficos mostrados nas Figuras 1-3 percebe-se uma pequena diferença, entre as posições das curvas turbidimétricas (ou pseudobinodal) e binodal dos sistemas: F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O, F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O, F68+Na₂CO₃+H₂O e F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O a 25 °C (Figura 1). Resultado semelhante foi descrito na literatura para resultados referentes aos sistemas: L35+Na₂SO₄+H₂O, L35+Li₂SO₄+H₂O, L35+MgSO₄+H₂O, L35+Fosfato+H₂O e F68+Fosfato+H₂O.²³ e ²⁴ Por outro lado, não foi verificada diferença entre as posições das curvas pseudobinodal e binodal dos sistemas: L64+Na₂SO₄+H₂O, L64+Li₂SO₄+H₂O e L35+Na₂CO₃+H₂O a 25 °C (Figura 2 e 3). Um dos possíveis motivos pode ser o tamanho destas macromoléculas que são bem menores do que as de F68, o que permite que aquelas efetuem toda dinâmica conformacional em um tempo menor.

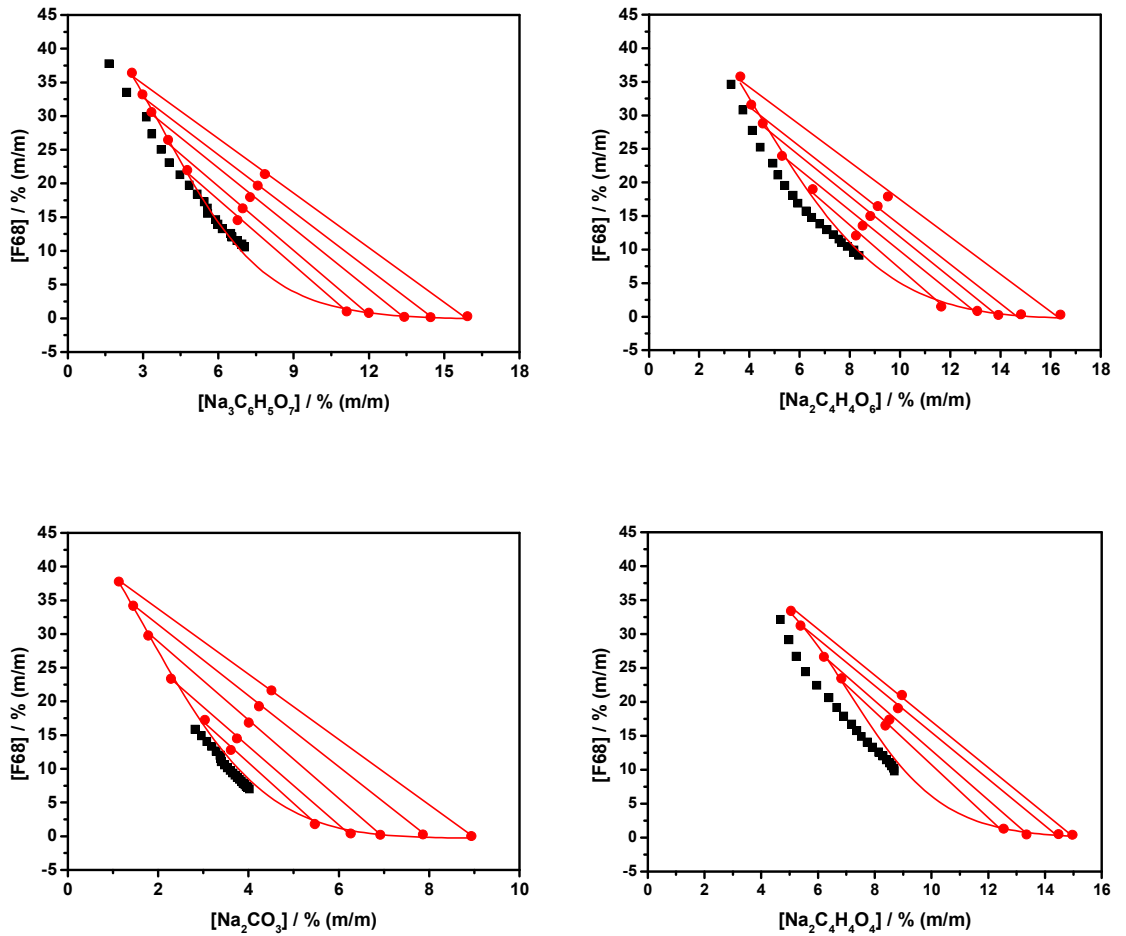


Figura 1. Comparação entre os resultados obtidos com a titulação turbidimétrica (■) e com a análise das fases (●) a 25 °C para os sistemas contendo o copolímero F68.

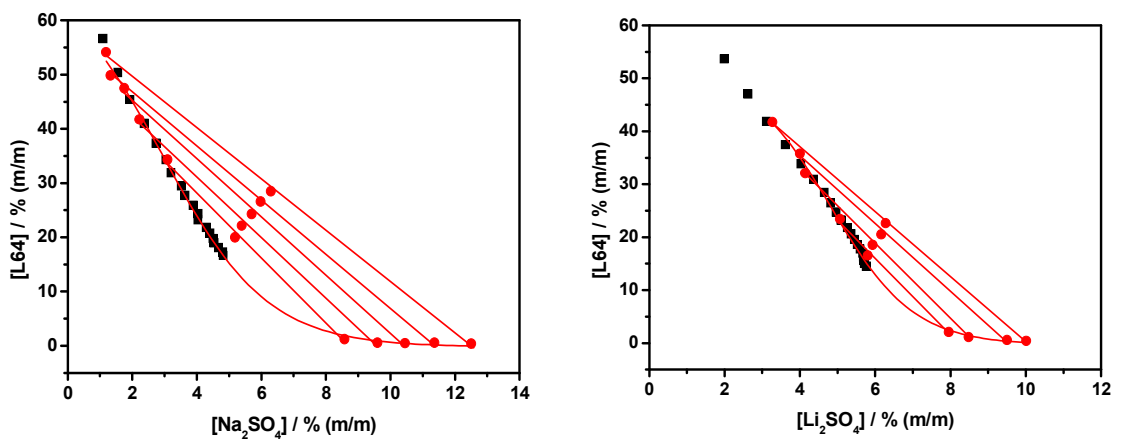


Figura 2. Comparação entre os resultados obtidos com a titulação turbidimétrica (■) e com a análise das fases (●) a 25 °C para os sistemas contendo o copolímero L64.

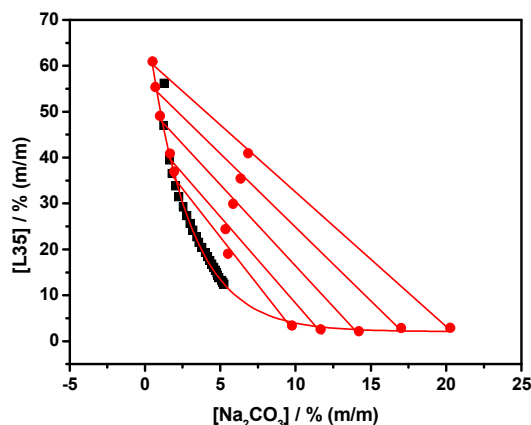


Figura 3. Comparação entre os resultados obtidos com a titulação turbidimétrica (■) e com a análise das fases (●) a 25 °C para o sistema contendo o copolímero L35.

Este comportamento é esperado, uma vez que o tempo disponibilizado para o sistema entrar em equilíbrio na titulação turbidimétrica foi de apenas 15 minutos, enquanto que o tempo de repouso deixado para o sistema alcançar o equilíbrio termodinâmico no método de análises das fases foi de no mínimo 72 h. Ao colocar os três componentes de um sistema em contato ocorrem processos moleculares com o objetivo de alcançar o menor estado de energia. Deste modo ocorrem processos de transporte, ou seja, distribuição espacial dos componentes, relaxação conformacional da macromolécula e interações entre os diferentes componentes. Destes três processos o mais lento, e, portanto o que determina o tempo gasto para um sistema entrar em equilíbrio termodinâmico, é a relaxação conformacional. Dados da literatura apontam um tempo de até 18 horas para que toda dinâmica conformacional tenha sido efetuada.²⁵ Fica evidente que os dados obtidos com a titulação turbidimétrica podem, para alguns sistemas, não corresponder aos estados de equilíbrio termodinâmico devido ao pequeno intervalo de tempo.

Um sistema que inicialmente apresenta-se com duas fases e que não está no equilíbrio termodinâmico poderá sofrer flutuações e/ou alterações em suas propriedades intensivas (concentração, densidade, etc). Deste modo, a forma mais confiável é utilizar a pseudobinodal para obter concentrações globais com maiores possibilidades de formação de fases, ou seja, preparar os sistemas com composições já definidas e estudadas, esperar um tempo maior e quantificar cada fase.

Na Figura 4 estão presentes os diagramas de fase dos sistemas F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O a 25 °C e L64+Na₂SO₄+H₂O a 15 °C obtidos com as análises das fases superiores e inferiores de cada sistema contendo composições globais pertencentes a diferentes linhas de amarração.

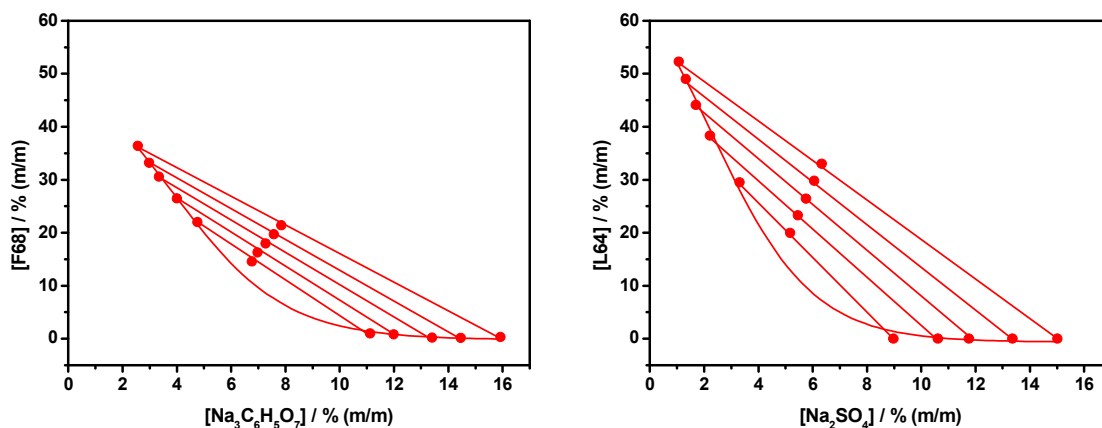


Figura 4. Diagramas de fase dos sistemas: F68+C₆H₅Na₃O₇+H₂O a 25 °C e L64+Na₂SO₄+H₂O a 15 °C.

Observa-se que em regiões com concentrações menores de copolímero e sal não ocorre separação de fase, sendo necessário atingir uma concentração mínima de copolímero e sal a partir da qual o sistema adquire nova configuração, com formação de fases. Além disso, diferentes composições globais que levam a formação de fases e que não pertencem à mesma LA geram fases superiores e inferiores com composições distintas, em geral, quanto maior forem as concentrações de copolímero e sal, maior será a segregação entre copolímero e sal, fato evidenciado pelo aumento do comprimento da LA. Este comportamento foi constatado para outros SAB reportados na literatura.^{14, 15, 20, 21}

De acordo com a termodinâmica, uma mistura constituída por três componentes pode apresentar-se como um sistema monofásico ou como um sistema com mais de uma fase, dependendo dos processos que levam à minimização da energia livre de Gibbs do sistema, os quais estão intimamente ligados às diferentes interações entre os componentes constituintes. Assim, para obter-se uma mistura no equilíbrio termodinâmico, três etapas prévias são necessárias. A primeira etapa é a separação das moléculas (ou íons) do soluto que estão no estado puro e que serão posteriormente misturadas com o

solvente, a segunda é a abertura de uma cavidade no interior do solvente e a terceira é a formação de novas interações soluto-solvente. Considerando como exemplo a mistura de PEO, sal e água, é necessário, primeiramente, romper as interações entre as moléculas de PEO, o que demanda fornecimento de energia, resultando desse modo em uma variação positiva de entalpia ($\Delta_{P-P}H$) e, além disso, para que a cavidade no interior do solvente se forme é necessário que interações entre as moléculas de água sejam rompidas ao custo de absorção de energia, conseqüentemente a variação de entalpia para este processo, também, será positiva ($\Delta_{A-A}H$). Após estas duas etapas endotérmicas, ocorre a formação das interações entre os segmentos EO da macromolécula e moléculas de água e este processo libera energia caracterizando assim um processo exotérmico, ou seja, variação de entalpia negativa ($\Delta_{P-A}H$). Embora esta última etapa libere energia, esta não é suficiente para suprir a demanda das duas primeiras, fazendo com que o balanço final de energia seja positivo. A equação 6 expressa matematicamente todo o processo:

$$\Delta_{TOTAL}H = \Delta_{P-P}H + \Delta_{A-A}H + \Delta_{P-A}H \quad (6)$$

Sabe-se que o sistema se apresentará homogêneo somente se a variação de energia livre de Gibbs de mistura ($\Delta_{MIX}G$) for menor do que zero (Equação 7).

$$\Delta_{MIX}G = \Delta_{MIX}H - T\Delta_{MIX}S \quad (7)$$

Como a variação de entalpia ($\Delta_{MIX}H$) neste processo de mistura é positiva, ou seja, desfavorável à minimização da energia livre de Gibbs, o sistema resultante será homogêneo desde que a variação de entropia ($\Delta_{MIX}S$) seja mais positiva do que $\Delta_{MIX}H$.

O aumento da entropia de mistura durante a solubilização do PEO é devido ao ganho de entropia conformacional da macromolécula na nova

condição e devido ao ganho de entropia configuracional. Além disso, à medida que o número de macromoléculas do sistema aumenta, inevitavelmente, ocorre redução da distância intermolecular, levando a um aumento das interações. Entretanto, para que estas interações sejam efetivadas é necessário que moléculas de água sejam liberadas do sítio de interação da macromolécula resultando assim em maior grau de liberdade, ou seja, ganho de entropia translacional.

Com relação à solubilização do sal são necessárias as mesmas etapas, porém com diferenças quanto ao tipo de interações formadas e rompidas em cada etapa. Enquanto na solubilização do polímero as interações envolvidas são todas do tipo dipolo-dipolo; na solubilização do sal são verificados três tipos de interações: *íon-íon* (maior energia), interações presentes no sal puro e que deverão ser rompidas; *dipolo-dipolo* (menor energia), interações entre as moléculas de água que deverão ser rompidas para alocar os íons e por fim *íon-dipolo* (energia intermediária), interações formadas entre as moléculas de água e os íons do sal. Como mencionado anteriormente, as etapas referentes ao rompimento de interações apresentarão variação de entalpia positiva e as etapas de formação dos pares potenciais apresentarão variação de entalpia negativa, de modo que o balanço total de energia (Δ_{TOTALH}) pode ser tanto positivo quanto negativo, dependendo do número de interações íon-dipolo efetuadas durante a solvatação dos íons (Equação 8):

$$\Delta_{\text{TOTALH}} = \Delta_{\text{S-SH}}(\text{íon-íon}) + \Delta_{\text{A-AH}}(\text{dipolo-dipolo}) + \Delta_{\text{A-SH}}(\text{íon-dipolo}) \quad (8)$$

O balanço total de energia será negativo caso o número de interações entre as moléculas de água e o íon seja grande o suficiente para compensar a alta energia absorvida durante o rompimento das interações do sal puro. Por outro lado um maior número de moléculas de água solvatando os íons resulta em perda de entropia translacional visto que as moléculas das camadas de solvatação possuem menor grau de liberdade. Essa maior estruturação poderia resultar em Δ_{MIXG} positivo se a adição de sal em água não promovesse um número maior de diferentes distribuições espaciais, ou seja, um aumento de

entropia configuracional. Assim a $\Delta_{\text{MIX}}G$ será menor que zero e ocorrerá a solubilização do sal. Nos casos em que o número de interações entre íons e moléculas de água é pequeno o $\Delta_{\text{TOTAL}}H$ será positivo, porém existe um ganho entrópico pelo fato da solução apresentar mais moléculas de água com maior grau de liberdade, culminando em $\Delta_{\text{MIX}}S$ mais positivo e, conseqüentemente, em um $\Delta_{\text{MIX}}G < 0$.

Misturando-se polímero, água e sal os processos mencionados acima ocorrerão simultaneamente. Assim, quando adiciona-se solução concentrada de sal em solução concentrada de polímero, interações entre os cátions do sal e os seguimentos EO são formadas, mas somente após a liberação de moléculas de água que estavam solvatando as unidades EO e os íons, levando a um aumento da entropia do sistema e, conseqüentemente, fazendo com que o sistema mantenha-se homogêneo.

Através de estudos calorimétricos realizados por da Silva e Loh²⁶, constatou-se que a interação íon-EO aumenta a entropia, visto que os dados experimentais de entalpia de dissolução de eletrólitos em solução aquosa de PEO, mostram que a interação ocorre com absorção de energia, isto é $\Delta_{\text{Sol}}H > 0$. Deste modo acredita-se que à medida que se adiciona sal na solução aquosa de PEO, o número de interações entre as unidades EO com os cátions vai aumentando gradativamente até chegar num ponto em que não existe mais nenhuma unidade EO disponível para que os cátions, que por ventura venham a ser adicionados na mistura, interajam. Neste ponto diz-se que a macromolécula está saturada e caso mais solução de sal seja adicionada após este estágio, os íons intensificam suas interações com moléculas de água organizando-as em camadas de solvatação. Como esta situação resulta na redução de entropia translacional, o sistema, com a finalidade de minimizar a variação da energia livre de Gibbs, separa-se em duas fases. Nesta nova condição tem-se uma concentração maior de polímero em uma das fases, quando comparado com a concentração de polímero no sistema homogêneo, garantindo o aumento de entropia como mencionado anteriormente. Na outra fase tem-se maior concentração de sal, propiciando uma interação mais intensa entre os cátions e ânions do sal, formando os chamados pares iônicos. Tal formação leva a liberação de moléculas de água que antes estavam

solvatando os íons, resultando, assim, no aumento da entropia translacional das moléculas de água.

Ao trabalhar com copolímeros triblocos deve-se levar em consideração os processos de agregação, que levam à formação de micelas e, ou redes tridimensionais, uma vez que afetarão os parâmetros termodinâmicos $\Delta_{MIX}H$ e $\Delta_{MIX}S$. Sabe-se que a micelização é favorecida com o aumento da temperatura, ou seja, $\Delta_{MIC}H$ é positivo. Tal fato ocorre porque a energia consumida para o rompimento das interações PO-H₂O não é compensada pela energia liberada durante a formação das novas interações do processo de agregação, PO-PO e H₂O-H₂O. Concluindo, assim, que a micelização destes copolímeros é entropicamente governada.

As composições globais e as composições das fases superiores e inferiores de cada sistema em diferentes temperaturas, expressas em porcentagem mássica, obtidas através das análises das fases são apresentadas nas Tabelas 3-9. O sistema F68+Na₂CO₃+H₂O a 40 °C e com composição global igual 7,15 e 4,02 % (m/m) de copolímero e sal, respectivamente, foi o único sistema que apresentou a fase inferior rica em copolímero e a fase superior rica em sal (Tabela 5), enquanto que no restante dos casos observou-se fase inferior rica em sal e fase superior rica copolímero.

Tabela 3. Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na₃C₆H₅O₇+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

Composição % (m/m)									
Sistema	Global			Fase superior			Fase inferior		
	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água
10 °C									
1	13,63	7,94	78,43	22,84	4,55	72,61	1,13	13,06	85,81
2	15,35	8,34	76,31	26,60	3,86	69,54	0,01	15,23	84,76
3	16,66	8,66	74,69	29,08	3,41	67,51	0,01	16,17	83,82
4	18,30	9,18	72,52	32,37	2,89	64,74	0,01	18,05	81,94
5	19,97	9,75	70,28	35,14	2,55	62,31	0,01	19,61	80,38
25 °C									
1	14,55	6,77	78,69	21,96	4,76	73,27	1,00	11,12	87,88
2	16,29	6,97	76,74	26,45	4,00	69,55	0,79	11,99	87,21
3	17,96	7,27	74,76	30,57	3,34	66,09	0,19	13,41	86,40
4	19,67	7,58	72,75	33,19	2,98	63,82	0,16	14,46	85,39
5	21,37	7,86	70,77	36,40	2,57	61,04	0,29	15,93	83,78
40 °C									
1	8,69	7,00	84,31	16,91	5,35	77,74	1,88	8,75	89,37
2	9,32	7,27	83,41	22,55	4,21	73,24	0,08	9,76	90,16
3	9,93	7,46	82,61	25,80	3,80	70,40	0,01	10,22	89,77
4	11,47	7,92	80,61	29,89	3,16	66,95	0,01	11,25	88,74
5	13,67	7,93	78,40	32,42	2,82	64,77	0,01	12,11	87,88

Tabela 4. Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na₂C₄H₄O₆+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

Composição % (m/m)									
Sistema	Global			Fase superior			Fase inferior		
	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água
10 °C									
1	12,35	9,22	78,43	20,98	5,48	73,54	1,54	13,30	85,15
2	14,44	9,29	76,26	23,74	5,09	71,18	0,84	14,84	84,32
3	15,91	9,49	74,60	27,47	4,15	68,38	0,89	15,99	83,12
4	17,99	10,06	71,95	31,55	3,46	64,99	1,03	17,65	81,32
5	20,04	10,58	69,37	35,09	3,12	61,79	0,88	19,82	79,30
25 °C									
1	12,06	8,25	79,69	18,97	6,53	74,50	1,49	11,65	86,86
2	13,53	8,52	77,95	23,93	5,31	70,76	0,83	13,09	86,08
3	14,98	8,83	76,20	28,80	4,54	66,67	0,24	13,92	85,84
4	16,46	9,12	74,42	31,56	4,08	64,36	0,35	14,83	84,82
5	17,89	9,52	72,59	35,77	3,64	60,59	0,30	16,40	83,31
40 °C									
1	7,95	8,15	83,90	18,69	5,94	75,37	3,55	9,61	86,84
2	5,62	9,06	85,32	22,10	5,23	72,68	0,45	10,75	88,80
3	8,10	8,92	82,98	25,75	4,65	69,60	0,01	11,36	88,63
4	10,21	9,06	80,74	29,48	4,20	66,32	0,01	12,33	87,66
5	12,39	9,22	78,39	32,11	3,80	64,09	0,01	13,32	86,67

Tabela 5. Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na₂CO₃+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

Composição % (m/m)									
Sistema	Global			Fase superior			Fase inferior		
	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água
10 °C									
1	12,16	4,49	83,34	21,10	2,59	76,31	0,07	7,76	92,18
2	13,99	4,71	81,30	24,98	2,21	72,81	0,01	8,57	91,42
3	15,94	4,89	79,17	28,50	1,89	69,61	0,01	9,83	90,16
4	17,75	5,12	77,13	31,21	1,62	67,17	0,01	10,25	89,74
5	19,63	5,33	75,03	33,96	1,39	64,65	0,01	11,89	88,10
25 °C									
1	12,77	3,61	83,62	17,24	3,04	79,72	1,78	5,47	92,75
2	14,48	3,75	81,77	23,34	2,29	74,37	0,37	6,27	93,36
3	16,83	4,01	79,16	29,74	1,78	68,47	0,20	6,92	92,88
4	19,25	4,24	76,51	34,17	1,45	64,38	0,25	7,87	91,89
5	21,60	4,51	73,89	37,74	1,14	61,13	0,01	8,94	91,05
40 °C									
1*	7,15	4,02	88,83	0,01	4,91	95,08	21,62	2,14	76,24
2	8,35	4,14	87,51	25,26	1,93	72,82	0,01	5,44	94,55
3	9,51	4,27	86,22	28,13	1,78	70,09	0,03	5,77	94,20
4	10,69	4,40	84,91	30,86	1,55	67,59	0,02	6,15	93,83

*Fase superior rica em sal e fase inferior rica em copolímero.

Tabela 6. Dados do equilíbrio de fase do sistema: F68+Na₂C₄H₄O₄+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

Composição % (m/m)									
Sistema	Global			Fase superior			Fase inferior		
	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água	F68	Sal	Água
10 °C									
1	18,46	8,72	72,82	26,95	6,32	66,73	1,17	14,52	84,30
2	20,65	9,11	70,24	30,00	5,99	64,01	1,62	15,16	83,22
3	21,74	9,31	68,95	31,16	5,94	62,90	1,60	16,06	82,34
4	22,82	9,51	67,68	32,55	6,05	61,40	0,01	18,28	81,71
25 °C									
1	16,51	8,38	75,11	23,44	6,83	69,73	1,29	12,55	86,16
2	17,36	8,52	74,12	26,62	6,21	67,17	0,44	13,35	86,21
3	19,04	8,82	72,13	31,21	5,39	63,40	0,48	14,48	85,04
4	20,99	8,96	70,05	33,38	5,05	61,57	0,39	14,97	84,64
40 °C									
1	13,26	7,81	78,93	25,84	5,16	68,99	0,15	10,95	88,90
2	14,06	7,92	78,02	27,90	4,92	67,18	0,35	11,23	88,42
3	14,94	8,06	77,00	30,38	4,58	65,04	0,01	11,73	88,26
4	15,72	8,22	76,05	32,62	4,36	63,02	0,05	12,20	87,75

Tabela 7. Dados do equilíbrio de fase do sistema: L64+Na₂SO₄+H₂O a 5, 15 e 25 °C.

Composição % (m/m)									
Sistema	Global			Fase superior			Fase inferior		
	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água
5 °C									
1	19,93	5,18	74,89	29,92	1,88	68,20	1,04	11,37	87,59
2	23,19	5,47	71,34	35,11	1,50	63,40	0,75	13,09	86,17
3	26,46	5,78	67,76	40,68	1,22	58,11	1,07	13,83	85,09
4	29,72	6,03	64,25	45,91	0,98	53,11	0,45	15,46	84,09
5	33,15	6,34	60,52	49,92	0,89	49,19	0,84	16,87	82,29
6	35,94	6,62	57,44	52,07	0,78	47,15	0,68	18,75	80,57
15 °C									
1	19,95	5,17	74,88	29,50	3,31	67,19	0,02	8,97	91,01
2	23,29	5,45	71,25	38,32	2,22	59,46	0,01	10,62	89,38
3	26,42	5,75	67,82	44,07	1,70	54,22	0,01	11,76	88,23
4	29,78	6,06	64,16	48,99	1,33	49,68	0,02	13,36	86,62
5	32,99	6,33	60,68	52,26	1,07	46,68	0,01	15,01	84,99
25 °C									
1	19,97	5,19	74,84	34,31	3,10	62,59	1,21	8,58	90,20
2	22,14	5,39	72,47	41,73	2,23	56,05	0,55	9,60	89,85
3	24,29	5,70	70,01	47,49	1,76	50,75	0,47	10,46	89,08
4	26,59	5,98	67,42	49,83	1,33	48,84	0,55	11,37	88,08
5	28,48	6,30	65,22	54,12	1,19	44,69	0,37	12,50	87,13

Tabela 8. Dados do equilíbrio de fase do sistema: L64+Li₂SO₄+H₂O a 5, 10 e 25 °C.

Composição % (m/m)									
Sistema	Global			Fase superior			Fase inferior		
	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água
5 °C									
1	22,57	6,35	71,08	33,61	4,23	62,16	2,92	10,85	86,23
2	24,61	6,55	68,84	40,42	3,26	56,32	1,75	11,47	86,78
3	26,63	6,76	66,61	41,68	3,50	54,82	0,97	12,65	86,38
4	28,73	6,93	64,35	44,88	3,17	51,95	0,35	13,66	85,98
15 °C									
1	22,73	6,31	70,95	35,91	4,15	59,94	4,20	9,57	86,23
2	24,63	6,58	68,79	38,72	3,82	57,46	2,59	10,63	86,78
3	26,84	6,74	66,42	44,97	3,07	51,96	2,46	11,16	86,38
4	28,80	6,95	64,25	49,90	2,45	47,65	1,94	12,08	85,98
25 °C									
1	16,54	5,81	77,80	23,40	5,07	71,53	2,09	7,95	89,96
2	18,55	5,93	75,52	32,08	4,14	63,78	1,12	8,48	90,39
3	20,49	6,16	73,34	35,77	4,01	60,23	0,56	9,50	89,94
4	22,62	6,28	71,10	41,72	3,27	55,00	0,41	10,01	89,57

Tabela 9. Dados do equilíbrio de fase do sistema: L35+Na₂CO₃+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

Sistema	Composição % (m/m)								
	Global			Fase superior			Fase inferior		
	L35	Sal	Água	L35	Sal	Água	L35	Sal	Água
10 °C									
1	19,02	5,51	75,47	29,38	2,54	68,08	2,54	12,07	85,39
2	22,54	6,67	70,79	37,39	1,57	61,04	3,70	14,72	81,58
3	26,08	7,60	66,32	43,82	1,12	55,06	3,22	18,05	78,73
4	29,44	8,86	61,70	49,90	0,82	49,28	3,68	21,22	75,10
5	32,16	10,39	57,45	56,55	0,51	42,94	3,33	25,05	71,62
25 °C									
1	19,02	5,51	75,47	36,95	1,94	61,11	3,38	9,77	86,84
2	24,40	5,36	70,24	40,88	1,67	57,45	2,55	11,67	85,78
3	29,91	5,86	64,23	49,04	1,00	49,95	2,14	14,20	83,66
4	35,42	6,36	58,22	55,34	0,70	43,96	2,86	17,02	80,12
5	40,93	6,86	52,21	60,91	0,51	38,58	2,88	20,27	76,85
40 °C									
1	19,02	5,51	75,47	42,07	1,34	56,59	1,49	9,53	88,99
2	22,55	6,67	70,78	51,94	0,89	47,17	1,37	11,84	86,79
3	26,09	7,60	66,31	59,17	0,54	40,28	2,65	13,94	83,41
4	29,45	8,86	61,69	64,37	0,41	35,21	2,66	17,39	79,95
5	32,15	10,39	57,46	64,75	0,40	34,85	3,32	20,66	76,03

Para cada combinação copolímero/sal foram determinadas no mínimo quatro linhas de amarração, obtidas através de regressão linear dos pontos correspondentes a composição global e composições das fases superior e inferior de cada sistema. Os valores dos comprimentos de das linhas de amarração apresentados nas Tabelas 10 e 11 foram calculados conforme a Equação 9:

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (9)$$

em que C_P^S e C_P^I são as concentrações de copolímero e C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal % (m/m) nas fases superior e inferior, respectivamente.

Tabela 10. Valores dos comprimentos das linhas de amarração dos sistemas: F68 ou L35+Sal+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

SAB			
Comprimento da Linha de Amarração			
Temperatura (°C)			
Sistema	10	25	40
F68+ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O			
1	23,32	21,91	15,41
2	28,91	26,87	23,15
3	31,75	32,00	26,58
4	35,74	34,97	30,96
5	39,05	38,50	33,71
F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O			
1	20,95	18,21	15,58
2	24,88	24,37	22,33
3	29,10	30,06	26,60
4	33,65	33,01	30,57
5	38,07	37,70	33,48
F68+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O			
1	21,66	15,65	21,79
2	25,76	23,31	25,49
3	29,58	29,98	28,38
4	32,37	34,52	31,19
5	35,54	38,53	-*
F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ +H ₂ O			
1	27,05	22,87	26,33
2	29,83	27,14	28,27
3	31,25	32,05	31,21
4	34,77	34,46	33,49
L35+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O			
1	28,48	34,46	33,51
2	36,17	39,61	41,54
3	43,99	48,73	48,66
4	50,52	54,96	54,63
5	58,61	61,31	62,14

*Formação de gel

Tabela 11. Valores dos comprimentos das linhas de amarração dos sistemas: $\text{L64}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ou $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ a 5, 15 e 25 °C.

SAB			
Comprimento da Linha de Amarração			
Temperatura (°C)			
Sistema	5	15	25
L64+Na₂SO₄+H₂O			
1	30,40	30,02	33,55
2	36,26	39,23	41,83
3	41,56	45,20	47,82
4	47,71	50,42	50,29
5	51,62	54,09	54,93
6	54,45	-*	-*
L64+Li₂SO₄+H₂O			
1	35,31	32,17	21,51
2	44,17	36,77	31,25
3	49,19	43,27	35,63
4	55,23	48,92	41,86

*Formação de gel

3.3. Efeito da Temperatura sobre o Equilíbrio Termodinâmico das Fases

Os diagramas de fases obtidos com a análise das fases para o sistema constituído por $\text{F68}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$ em temperaturas diferentes, 10, 25 e 40 °C, presentes na Figura 5, ilustram o efeito da temperatura sobre a posição da curva binodal e inclinações das linhas de amarração.

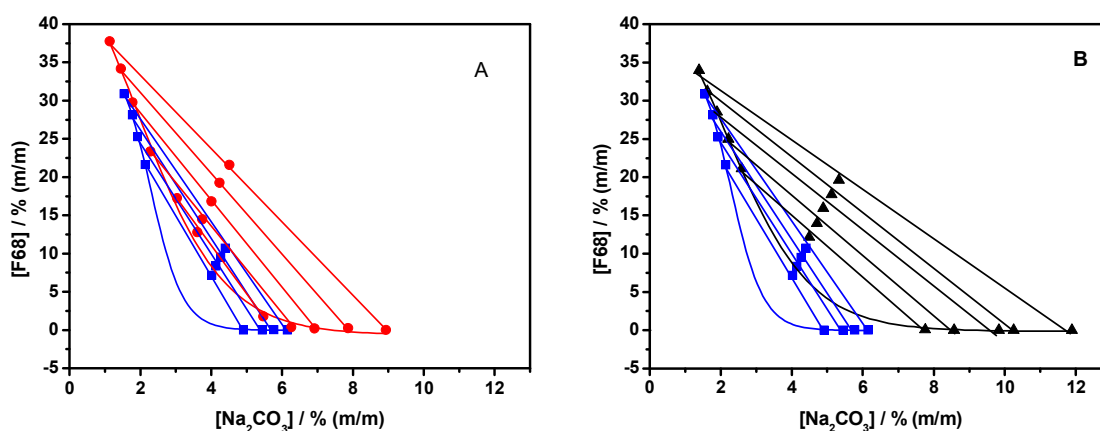


Figura 5. Efeito da temperatura, (\blacktriangle) 10, (\bullet) 25 e (\blacksquare) 40 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema: $\text{F68}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$.

Percebe-se que diagramas de fase obtidos em diferentes temperaturas apresentam região bifásica com tamanhos distintos. O aumento na temperatura de equilíbrio promove o aumento da região bifásica e aumento das inclinações das linhas de amarração (Tabela 12).

A inclinação da linha de amarração (ILA) é um importante parâmetro de um diagrama de fase. Esta taxa de variação instantânea demonstra se a variação de temperatura provoca alteração na composição das fases e como esta modificação se manifesta. A ILA pode ser calculada pela Equação 10:

$$ILA = \left[\frac{(C_P^S - C_P^I)}{(C_S^S - C_S^I)} \right] \quad (10)$$

em que C_P^S e C_P^I são as concentrações de copolímero e C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal % (m/m) nas fases superior e inferior, respectivamente.

Neste caso específico possivelmente, o aumento da temperatura promove a transferência espontânea de moléculas de água da fase superior para a fase inferior, resultando em fases superiores mais enriquecidas em copolímero e fases inferiores com menores concentrações de sal.

Tabela 12. Valores das inclinações das linhas de amarração do sistema: F68+Na₂CO₃+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

SAB			
Inclinação da Linha de Amarração			
Temperatura (°C)			
Sistema	10	25	40
F68+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O			
1	-4,03	-6,24	-7,77
2	-3,90	-5,76	-7,22
3	-3,55	-5,75	-7,08
4	-3,60	-5,29	-6,73
5	-3,21	-4,84	-

O aumento da região bifásica com o aumento da temperatura significa que em menores concentrações de polímero e sal ocorre o processo de separação de fases. Deste modo acredita-se que ocorre perda de miscibilidade

dos componentes, maior exclusão sal-polímero, apesar das interações EO-cátions serem endotérmicas. Entretanto, sabe-se que o processo de micelização dos copolímeros é endotérmico e, além disso, que as interações EO-EO e PO-PO consolidadas durante este processo liberam moléculas de água que estavam anteriormente solvatando tais segmentos, deste modo, culminando no aumento de entropia translacional das moléculas de água. Adicionalmente, a maior exclusão sal-polímero produz fases inferiores mais ricas em sal, em relação aos SAB contendo PEO.^{20, 21} Nesta nova condição, a formação de pares iônicos é favorecida devido à proximidade dos íons resultando em mais moléculas de água com maior grau de liberdade e conseqüentemente em menores valores de energia livre de Gibbs de mistura em temperaturas maiores. Desta forma, fica claro que a separação de fases é endotérmica, mas governada entropicamente.

Dos outros 6 sistemas restantes, cinco apresentaram o mesmo comportamento que o sistema F68+Na₂CO₃+H₂O frente a variação de temperatura, ou seja, o aumento da temperatura provocou o aumento das inclinações das linhas de amarração e favoreceu a segregação entre o polímero e sal levando a uma região bifásica maior (Figuras 6-8 e Tabelas 13 e 14). Em resumo, pode-se observar que na maioria dos casos o processo de separação é endotérmico.

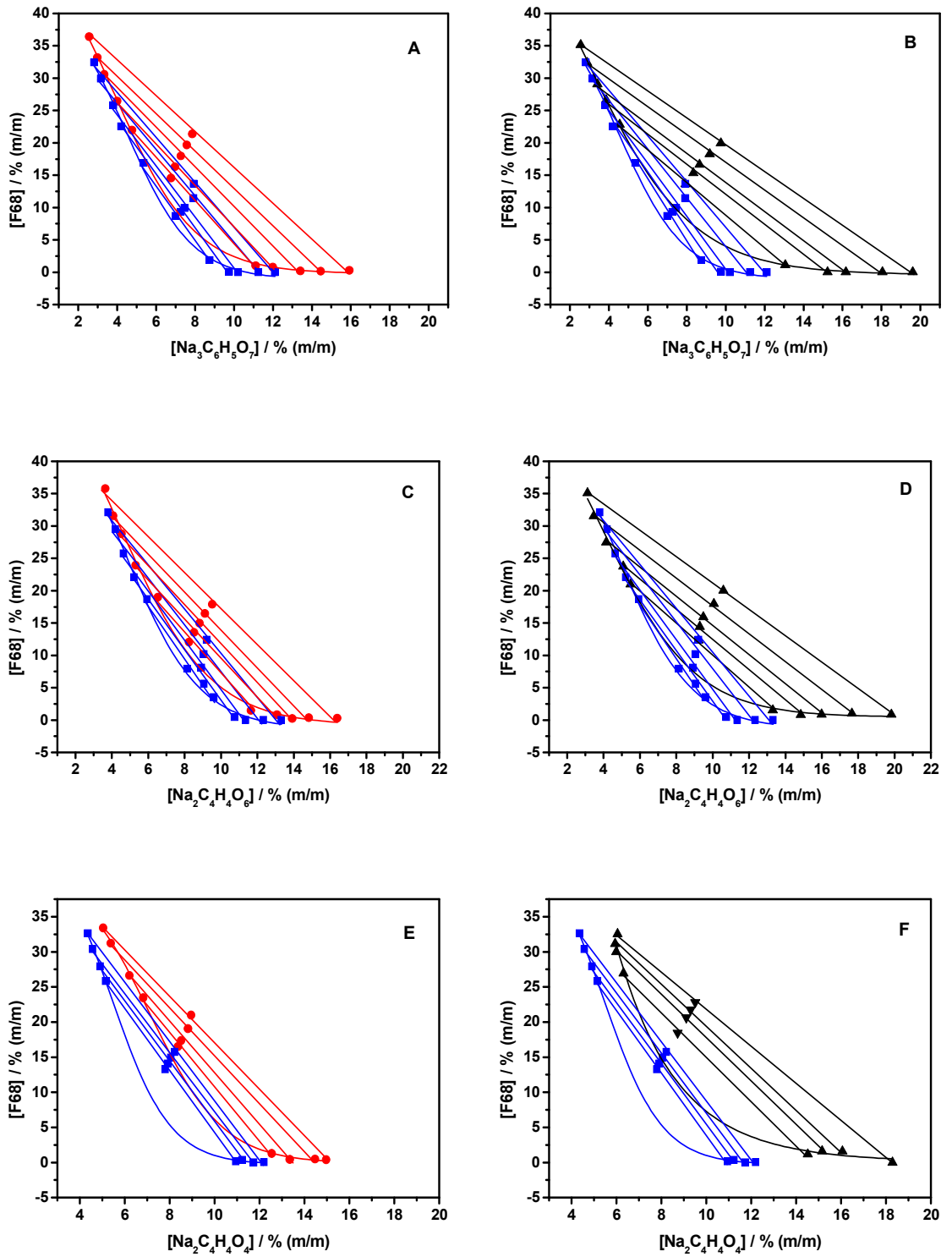


Figura 6. Efeito da temperatura, (\blacktriangle) 10, (\bullet) 25 e (\blacksquare) 40 °C, sobre os equilíbrios de fase dos sistemas: F68+Sal+H₂O.

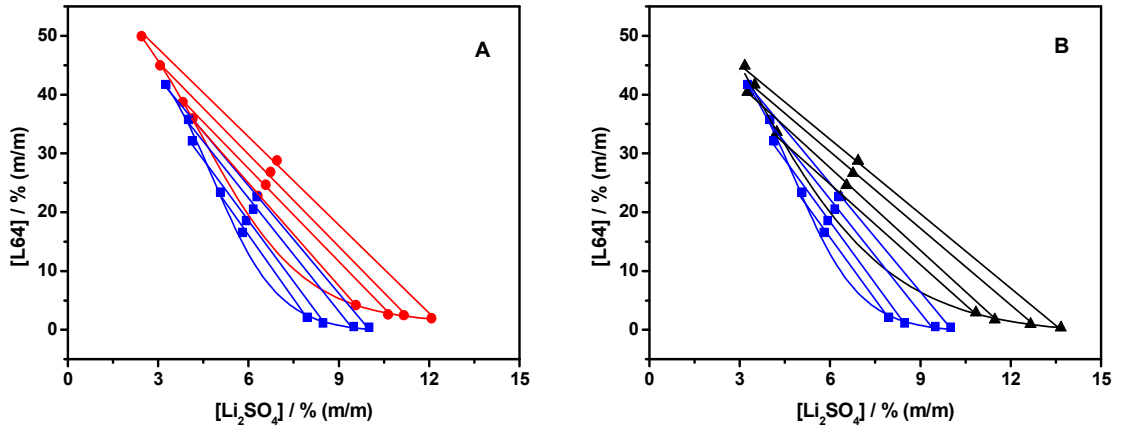


Figura 7. Efeito da temperatura, (\blacktriangle) 5, (\bullet) 15 e (\blacksquare) 25 °C, sobre o diagrama de fase do sistema L64+Li₂SO₄+H₂O.

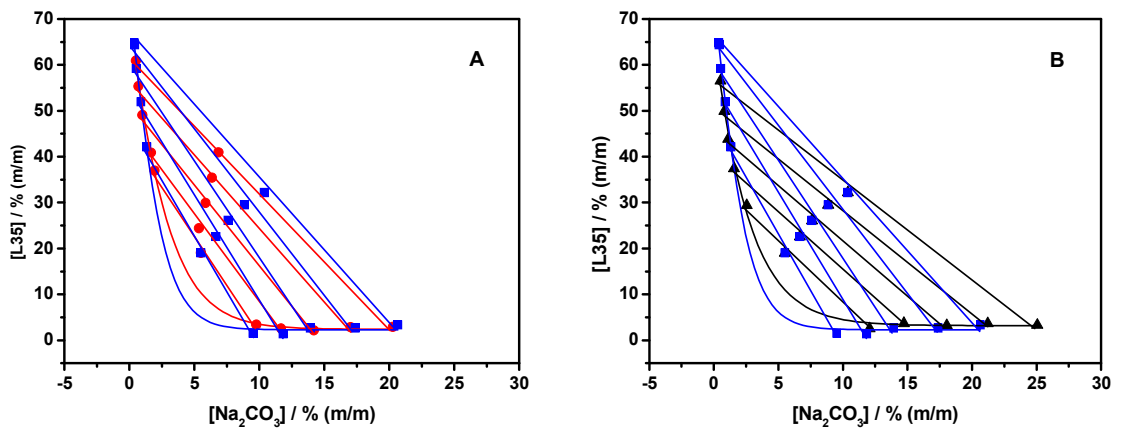


Figura 8. Efeito da temperatura, (\blacktriangle) 10, (\bullet) 25 e (\blacksquare) 40 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema: L35+Na₂CO₃+H₂O.

Tabela 13. Valores das inclinações das linhas de amarração dos sistemas: L35 ou F68+Sal+H₂O a 10, 25 e 40 °C.

SAB			
Inclinação da Linha de Amarração			
Temperatura (°C)			
Sistema	10	25	40
F68+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +H ₂ O			
1	-2,54	-3,27	-4,42
2	-2,33	-3,20	-4,06
3	-2,27	-3,01	-4,04
4	-2,13	-2,88	-3,70
5	-2,06	-2,69	-3,49
F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +H ₂ O			
1	-2,49	-3,37	-4,18
2	-2,35	-2,96	-3,39
3	-2,23	-3,04	-3,65
4	-2,15	-2,90	-3,87
5	-2,05	-2,27	-3,95
F68+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ +H ₂ O			
1	-3,11	-3,83	-4,43
2	-3,10	-3,64	-4,36
3	-2,93	-3,37	-4,24
4	-2,65	-3,33	-4,15
L35+Na ₂ CO ₃ +H ₂ O			
1	-2,76	-4,15	-4,63
2	-2,54	-3,83	-4,96
3	-2,38	-3,55	-4,23
4	-2,23	-3,22	-3,63
5	-2,15	-2,94	-3,03

Tabela 14. Valores das inclinações das linhas de amarração do sistema: L64+Li₂SO₄+H₂O a 5, 15 e 25 °C.

SAB			
Inclinação da Linha de Amarração			
Temperatura (°C)			
Sistema	5	15	25
L64+Li ₂ SO ₄ +H ₂ O			
1	-4,60	-5,84	-7,24
2	-4,70	-5,32	-7,12
3	-4,44	-5,27	-6,37
4	-4,24	-4,99	-6,12

Os resultados encontrados com este trabalho estão de acordo com os presentes na literatura.^{14-17, 20, 21}

A única exceção para o comportamento endotérmico para o processo de separação de fase foi observado para o sistema L64+Na₂SO₄+H₂O que foi

exotérmico. Para este sistema, o aumento de temperatura provoca a redução da região bifásica e aumento das ILA. (Figura 9 e Tabela 15).

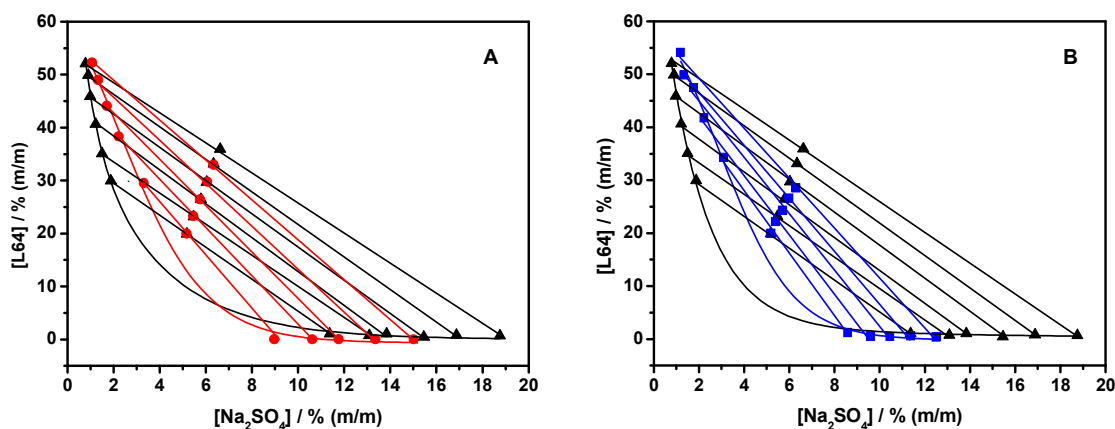


Figura 9. Efeito da temperatura, (\blacktriangle) 5, (\bullet) 15 e (\blacksquare) 25 °C, sobre o equilíbrio de fase do sistema: L64+Na₂SO₄+H₂O.

Este processo de separação de fase exotérmico, em SAB, é o segundo relatado na literatura. Em 2008, de Oliveira e colaboradores²⁷ observaram o mesmo comportamento para o sistema PEO1500+Na₃C₆H₅O₇+H₂O nas temperaturas 10, 35 e 40 °C. Até o presente momento, não temos uma interpretação plausível para esta discrepância. São necessários mais estudos para aprofundarmos a discussão sobre esse fenômeno.

Tabela 15. Valores das inclinações das linhas de amarração do sistema: L64+Na₂SO₄+H₂O a 5, 15 e 25 °C.

SAB			
Inclinação da Linha de Amarração			
Temperatura (°C)			
Sistema	5	15	25
L64+Na ₂ SO ₄ +H ₂ O			
1	-3,04	-5,21	-5,99
2	-2,96	-4,56	-5,56
3	-3,14	-4,38	-5,39
4	-3,14	-4,07	-4,90
5	-3,04	-3,75	-4,74
6	-2,87	-	-

3.4. Efeito do Cátion sobre o Equilíbrio Termodinâmico das Fases

Os resultados da Figura 10 demonstram o efeito do cátion do eletrólito formador sobre a posição da curva binodal. O sistema contendo o Na_2SO_4 apresenta maior região bifásica, sendo necessária uma quantidade menor deste eletrólito para que o fenômeno de segregação de fase ocorra. Acredita-se que esta diferença na região bifásica dos diagramas é função das interações envolvendo os cátions e os segmentos EO, uma vez que o ânion é o mesmo nos dois casos.

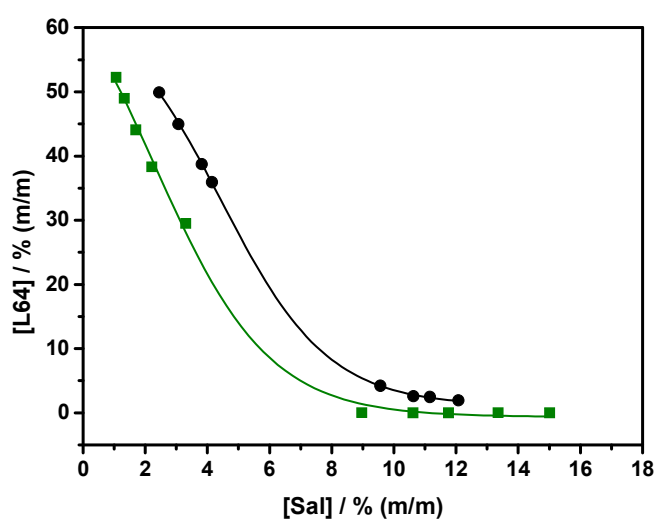


Figura 10. Efeito do cátion, (■) Na^+ e (●) Li^+ , sobre os equilíbrios de fase dos sistemas: $\text{L64}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ou $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ a 15°C .

Em estudo semelhante, Martins e colaboradores¹⁴ encontraram a seguinte ordem de cátions referente à formação de fase: $\text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ em sistemas formados por $\text{PEO6000}+\text{Sulfato}+\text{H}_2\text{O}$.

A partir de estudos calorimétricos realizados por da Silva e Loh²⁶ envolvendo a dissolução de eletrólitos em solução aquosa de PEO, estes autores sugeriram que a interação entre os cátions e os segmentos EO ocorre a custo de absorção de energia, ou seja, $\Delta_{\text{sol}}H > 0$. O que leva a concluir que a dissolução é governada entropicamente. Mais especificamente, ao ser efetuada a interação EO-cátion moléculas de água que estavam solvatando os cátions e os segmentos EO são liberadas resultando em um maior grau de liberdade e conseqüentemente maior entropia translacional. Além disto, o

aumento de entalpia é menos pronunciado em sistema que contém Na_2SO_4 do que o aumento verificado em sistemas que contêm Li_2SO_4 . Provavelmente, deve-se ao fato do Li^+ ser um cátion pequeno e, por isso possuir as moléculas de água da camada de solvatação mais fortemente retida quando comparado à retenção das moléculas de água da camada de solvatação do cátion Na^+ , dificultando a interação do lítio com os segmentos EO. Em outras palavras um maior fornecimento de energia é necessário. Deste modo, para que o aumento de entalpia seja compensado pelo aumento de entropia é necessária uma quantidade maior de íons Li^+ , quando comparado com os íons Na^+ , para saturar energeticamente o pseudopolicátion formado, pois só assim existirá um número maior de moléculas sendo liberadas e conseqüentemente aumentando a entropia translacional do sistema.

3.5. Efeito do Ânion sobre o Equilíbrio Termodinâmico das Fases

O Efeito do ânion sobre o equilíbrio termodinâmico do SAB é demonstrado nos diagramas de fase dos sistemas $\text{F68}+\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$, $\text{F68}+\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6+\text{H}_2\text{O}$, $\text{F68}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{F68}+\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C apresentados na Figura 11.

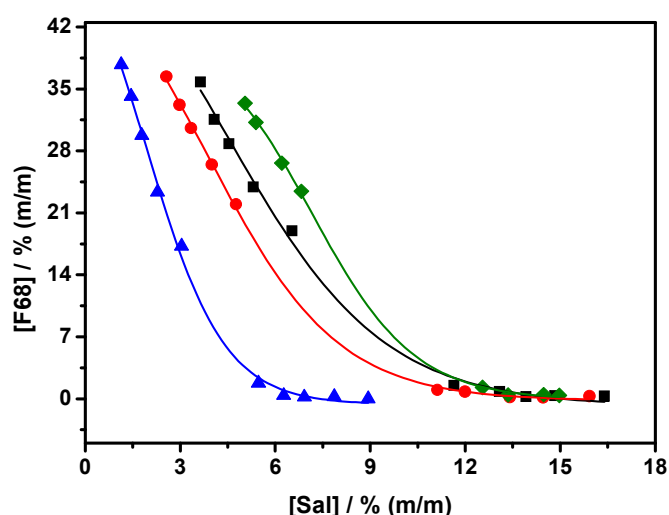


Figura 11. Efeito do ânion, (▲) carbonato, (●) Citrato, (■) Tartarato, (◆) Succinato sobre os equilíbrios de fase dos sistemas $\text{F68}+\text{sal de sódio}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C .

Observa-se que os SAB constituídos pelo mesmo copolímero F68, mas com sais de sódio diferentes apresentam diferentes regiões bifásicas, demonstrando assim que cada ânion apresenta uma capacidade distinta de induzir a separação de fase, seguindo a ordem: carbonato > citrato > tartarato > succinato. Em geral, quanto maior a carga do ânion, maior é a sua capacidade em promover a separação de fase. Além disso, alguns autores afirmam que ânions mais polarizáveis e com interações mais intensas com a água, expressas em termos da energia livre de hidratação, $\Delta_{\text{hyd}}G$, são mais eficientes no processos de separação das fases.²⁸ Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho não corroboram com estes modelos interpretativos, pois o carbonato tem carga menor do que a do citrato, enquanto os ânions tartarato e succinato possuem aproximadamente o mesmo volume molar e a mesma carga. Desta forma, estes resultados podem ser analisados considerando uma interação específica entre o ânion e o copolímero F68. Segundo o modelo proposto, quanto maior a interação do ânion com o copolímero (via cátion) menor será a sua tendência em induzir a separação de fase, pois será necessária uma quantidade maior de ânions para saturar a macromolécula. No caso em questão, quando maior for a estabilização da nuvem eletrônica sobre o grupo -COO^- menor será a interação com a macromolécula. Tal estabilização pode ser adquirida através ligações de hidrogênio intramolecular ou através da maior deslocalização da nuvem eletrônica sobre os diferentes átomos. Espécies químicas com maior deslocalização das cargas são identificadas por apresentarem um número maior de estruturas de ressonância. Assim, dos ânions apresentados na Figura 12, o carbonato é o ânion que apresenta o maior número (três) de estruturas de ressonância, o que explica a menor interação com a macromolécula. Os três ânions restantes apresentam duas estruturas de ressonância para cada grupo -COO^- . Portanto existem outros fatores afetando a capacidade de induzir a separação de fases. O citrato apresenta maior volume molar, fator que dificulta a interação, além de possuir um grupo -OH responsável pela formação de ligação de hidrogênio intramolecular. O tartarato e o succinato são menores que o citrato e possuem aproximadamente o mesmo volume, 4 átomos de carbono, porém o tartarato possui dois grupos -OH enquanto o succinato não apresenta nenhum, deste

modo o succinato é o ânion que mais interage com a macromolécula do copolímero por apresentar a menor estabilização da nuvem eletrônica.

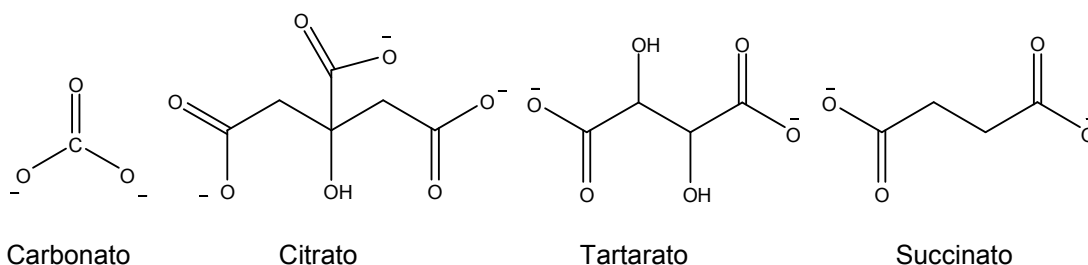


Figura 12. Estrutura dos ânions avaliados.

3.6. Efeito da Massa Molar do Copolímero sobre o Equilíbrio das Fases

Os resultados obtidos para diferentes sistemas, L35+Na₂CO₃+H₂O e F68+Na₂CO₃+H₂O a 25 °C presentes na Figura 13, indicam o efeito da massa molar sobre a posição da curva binodal de seus respectivos diagramas de fase. Percebe-se que o copolímero F68 de massa molar 8400 g.mol⁻¹ apresentou maior capacidade de induzir a separação de fases do que o copolímero L35 massa molar 1900 g.mol⁻¹. Deste modo, a separação de fases para o sistema contendo L35 ocorrerá em regiões do diagrama de maior concentração.

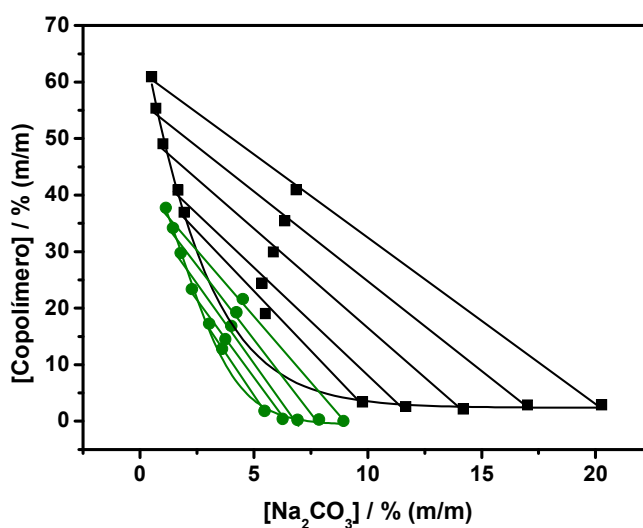


Figura 13. Efeito da massa molar do copolímero, (●) F68; (■) L35, sobre os equilíbrios de fase dos sistemas: F68 ou L35+Na₂CO₃+H₂O a 25 °C.

De acordo com o modelo de Flory-Huggins, o cálculo teórico da variação de entropia de mistura, para a formação de solução é dado pela equação 11:

$$\Delta_{\text{MIX}}S = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (11)$$

onde k é a constante de Boltzmann; n_1 é o número de moléculas do solvente e n_2 o número de moléculas do soluto e x é o número de segmentos do polímero.

A Equação 11 indica através do termo xn_2 , que quanto maior a macromolécula e, conseqüentemente, sua massa molar, menor será a variação na entropia de mistura. Como mencionado anteriormente, sabe-se que a mistura dos componentes constituintes do sistema apresenta $\Delta_{\text{MIX}}H$ positivo, logo para que o $\Delta_{\text{MIX}}G$ seja negativo, e, portanto para que o sistema permaneça homogêneo, $\Delta_{\text{MIX}}S$ deverá ser mais positivo. No caso das macromoléculas que apresentam maior massa molar e conseqüentemente menor variação de entropia, a compensação pelo aumento de entropia deixa de ser suficiente em concentrações menores.

O mesmo comportamento observado foi relatado por outros autores^{27, 29} que estudaram sistemas formados por polímero+sal+H₂O em que cada sistema possuía um polímero com massa molar diferente. No entanto, em sistemas constituídos por copolímero tribloco+sal+H₂O este comportamento não foi geral^{20, 21} visto que nestes casos o efeito da hidrofobicidade pode predominar sobre o efeito da massa molar.

4. CONCLUSÃO

A mistura de solução aquosa de copolímero tribloco com solução de sal (L64+Na₂SO₄, L64+Li₂SO₄, L35+Na₂CO₃, F68+Na₃C₆H₅O₇, F68+Na₂C₄H₄O₆, F68+Na₂CO₃ e F68+Na₂C₄H₄O₄) resulta em formação de sistema aquoso bifásico desde que uma concentração mínima de copolímero e sal seja estabelecida. A variação de temperatura provoca alterações, tais como mudança na região bifásica e aumento da ILA nos diagramas de fase dos SAB. A separação de fases pode ser exotérmica (L64+Na₂SO₄+H₂O) ou endotérmica (restantes dos sistemas estudados). O íon sódio apresenta maior capacidade de induzir a separação de fases que o íon lítio em sistemas contendo o copolímero L64. A capacidade dos ânions de induzir a separação de fases em sistemas contendo o copolímero F68 segue a seguinte ordem: CO₃²⁻ > C₆H₅O₇³⁻ > C₄H₄O₆²⁻ > C₄H₄O₄²⁻. O aumento da massa molar do copolímero resulta na formação de fase em menores concentrações de sal e copolímero. Os novos SAB descobertos neste trabalho possuem balanço hidrofóbico/hidrofílico com potencial de aplicação para solutos hidrofóbicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Malpiedi, L. P.; Picó, G.; Nerli, B. Features of partitioning pattern of two pancreatic enzymatic precursors: Trypsinogen and chymotrypsinogen in polyethyleneglycol sodium citrate aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. B* **2008**, 870, 1-7.
- (2) K. Naganagouda, K.; Mulimani, V. H. Aqueous two-phase extraction (ATPE): An attractive and economically viable technology for downstream processing of *Aspergillus oryzae* α -galactosidase. *Process. Biochem.* **2008**, 43, 1293-1299.
- (3) Oliveira, M. C.; Filho, M. A. N. A.; Filho, P. A. P. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO–PPO–PEO. *Biochem. Eng. J.* **2007**, 37, 311-318.
- (4) Frerix, A.; Schönwald M.; Geilenkirchen, P.; Müller, M.; Kula, M. R.; Hubbuch, J. Exploitation of the coil–globule plasmid DNA transition induced by small changes in temperature, pH salt, and poly(ethylene glycol) compositions for directed partitioning in aqueous two-phase systems. *Langmuir* **2006**, 22, 4282-4290.
- (5) Frerix, A.; Müller, M.; Kula, M.; R.; Hubbuch, J.; Scalable recovery of plasmid DNA based on aqueous two-phase separation. *Biotechnol. Appl. Bioc.* **2005**, 42, 57-66.
- (6) Everberg, H.; Clough, J.; Henderson, P.; Jergil, B.; Tjerneld, F.; Ramirez, I. B. R. Isolation of *Escherichia coli* inner membranes by metal affinity two-phase partitioning. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1118, 244–252.
- (7) Everberg, H.; Peterson, R.; Rak, S.; Tjerneld, F.; Emanuelsson, C. Aqueous two-phase partitioning for proteomic monitoring of cell surface biomarkers in human peripheral blood mononuclear cells *J. Proteome Res.* **2006**, 5, 1168-1175.
- (8) Bulgariu, L.; Bulgariu, D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol–inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species. *J. Chromatogr. A* **2008**, 117–124.

- (9) Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, 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.
- (10) da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Química Nova* **2006**, 29, 1332–1339.
- (11) Madeira, P. P.; Teixeira, J. A.; Macedo, E. A.; Mikheeva, L. M.; Zaslavsky, B. Y. Correlations between distribution coefficients of various biomolecules in different polymer/polymer aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibr.* **2008**, 267, 150–157.
- (12) Madeira, P. P.; Teixeira, J. A.; Macedo, E. A.; Mikheeva, L. M.; Zaslavsky, B. Y. “On the Collander equation”: Protein partitioning in polymer/polymer aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1190, 39–43.
- (13) Saravanan, S.; Rao, J. R.; Nair, B. U.; Ramasami, T. Aqueous two-phase poly(ethylene glycol)–poly(acrylic acid) system for protein partitioning: Influence of molecular weight, pH and temperature. *Process Biochem.* **2008**, 43, 905–911.
- (14) Martins, J. P.; de Oliveira, F. C.; Coimbra, J. S. R., da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Nascimento, I. S. B. Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000 + water + sulfate salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2441–2443.
- (15) de Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Francisco, K. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Rojas, E. E. G. Equilibrium data of the biphasic system poly(ethylene oxide) 4000 + copper sulfate + water at (5, 10, 35, and 45) °C. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 1571–1573.
- (16) Carvalho, C. P.; Coimbra, J. S. R.; Costa, I. A. F.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Maffia, M. C. Equilibrium data for PEG 4000 + salt + water systems from (278.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 351–356.
- (17) Zafarani-Moattar, M. T.; Sadeghi, R. Phase diagram data for several PPG + salt aqueous biphasic systems at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 947–950.
- (18) Lu, T.; Li, Z.; Huang, J.; Fu, H. Aqueous surfactant two-phase systems in a mixture of cationic gemini and anionic surfactants. *Langmuir* **2008**, 24, 10723–10728.

- (19) Bridges, N. J.; Gutowski, K. E.; Rogers, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt–salt ABS). *Green Chem.* **2007**, *9*, 177–183.
- (20) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; do 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.
- (21) da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Amin, J. J.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2260-2264.
- (22) Alexandridis, P.; Holzwarthf, J. F.; Hatton, T. A. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: Thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414-2425.
- (23) Guimarães, R. O. Obtenção e Aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos formados por copolímero blocos e sais inorgânicos para extração de cobalto. Dissertação, Juiz de Fora, 2004.
- (24) Nascimento, K. S. Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos e sais de fosfato. Dissertação, Viçosa, 2003.
- (25) Beezer, A. E.; Lima, M. C. P.; Fox, G. G.; Arriage, P.; Hunter, W. H.; Smith, B. R. Microcalorimetric measurement of the enthalpies of transfer of a series of ortho-alkoxyphenols and para-alkoxyphenols from water to octan-1-ol and from isotonic solution escherichia-coli-cells. *J. Chem. Soc. Farad. T. 1* **1987**, *83*, 2705-2707.
- (26) da 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.
- (27) de Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Fontes, M. P. F. Liquid–liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 895-899.

(28) Zafarani-Moattar, M. T.; Hamzehzadeh, S. Liquid–liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and sodium succinate or sodium formate. *Calphad* **2005**, *29*, 1-6.

(29) Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B. B.; Picó, G. A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycols) of different molecular weight and sodium citrate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 209-212.

ARTIGO 2: Sistemas Aquosos Trifásicos: Nanoestruturas Determinando Macroestruturas

RESUMO

Obteve-se, pela primeira vez, um sistema aquoso trifásico (SAT) formado pelo copolímero tribloco L64+Li₂SO₄+H₂O. Os dados de equilíbrio das fases foram determinados a 25 °C. A formação das três fases ocorre por um processo segregativo entre o copolímero e o sal, gerando uma fase mais densa rica em eletrólito. Surpreendentemente, as outras duas fases são ricas em copolímero L64, possuindo composições muito próximas. Medidas utilizando a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) demonstraram que a fase intermediária e a fase superior possuem nanoestruturas diferentes, sendo que, possivelmente, na fase superior as macromoléculas de L64 estejam formando estruturas semelhantes às de cristal líquido enquanto na fase intermediária as moléculas de copolímero estejam estruturadas na forma de micelas.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas aquosos bifásicos (SAB) constituídos por macromolécula+eletrólito+H₂O são sistemas, que em geral, apresentam fase superior rica em macromolécula e a inferior rica em sal, sendo que a água é o componente majoritário em ambas as fases.¹ Os SAB são extensivamente estudados por dois motivos principais, o primeiro é o fato de ser um sistema modelo para uma ampla gama de diferentes interações determinantes das propriedades termodinâmicas das fases,² sendo que a variabilidade das interações presentes nos diferentes sistemas depende da natureza química de seus constituintes, por exemplo, em sistemas formados por misturas aquosas de polímeros não iônicos, as interações de curto alcance e as pequenas variações de entropia de mistura que determinam o comportamento de fase, enquanto que em sistemas formados por mistura aquosa de eletrólito e polímero, são as fortes interações eletrostáticas do tipo íon-dipolo que prevalecem e desempenham papel fundamental na termodinâmica de formação das duas fases. O segundo motivo é a possibilidade de aplicação em processos de extração, purificação e pré-concentração de íons metálicos^{3, 4} e materiais biológicos, tais como proteínas,⁵ anticorpos humanos e organelas celulares.⁶ O grande interesse pelos SAB como um método de extração reside no fato de ser considerado um método ambientalmente seguro, pois seus constituintes não são tóxicos, inflamáveis e nem cancerígenos; além de seu ambiente ser mais parecido ao ambiente biológico quando comparado com os tradicionais métodos de extração, reduzindo desta forma, o risco de perda da atividade biológica e estrutura molecular do material de interesse. Neste contexto é necessário o conhecimento mais aprofundado da natureza das interações efetuadas em cada fase para que os SAB sejam aplicados de forma mais eficiente.

Um dos grupos de macromoléculas utilizados para a obtenção dos SAB são os copolímeros tribloco constituídos por unidades poli(óxido de etileno) (PEO) e blocos de poli(óxido de propileno) organizados da seguinte forma (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n.⁷ O bloco intermediário interage menos intensamente com as moléculas de água, devido, principalmente à presença de um grupo metil a mais na cadeia do segmento óxido de propileno. Devido a estas características

sabe-se que os copolímeros apresentam a capacidade de formar agregados com diferentes geometrias: esférica, vesicular, lamelar, etc, desde que estejam em temperatura e concentração específicas.⁷⁻⁹ Além disso, a presença de eletrólitos apresenta forte influência sobre a estrutura dos agregados.¹⁰

Neste trabalho obteve-se pela primeira vez, um sistema aquoso trifásico (SAT) a partir da mistura de solução aquosa do copolímero tribloco L64 (massa molar = $2900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 40% EO) com solução aquosa de Li_2SO_4 , obtendo além das FS e FI, uma fase intermediária (FM). Dessa forma, este trabalho teve como objetivo investigar os fatores que determinam a formação do SAT $\text{L64}+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram: o copolímero tribloco L64 $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ com massa molar média 2900 g.mol^{-1} , obtido junto a Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, USA), o sal $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%), da empresa Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e água Milli-Q (Milipore, USA) usada em todas as soluções.

2.2. Análise Quantitativa das Fases

Os sistemas foram preparados em tubos de ensaios com tampa, e os diagramas de fase, foram obtidos a partir da pesagem e da mistura de quantidades apropriadas de água e de soluções concentrada de copolímero L64 (45 % (m/m)) e sal (20 % (m/m)). Em seguida, os tubos foram agitados manualmente, centrifugados durante 45 minutos a 3500 rpm e deixados em banho termostaticado ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) até alcançarem o equilíbrio termodinâmico. Estabelecido o equilíbrio termodinâmico, alíquotas das fases superior, intermediária e inferior foram coletadas com auxílio de seringas. Tais fases sofreram diluições adequadas à metodologia utilizada para quantificar os constituintes presentes em cada uma. O sal foi quantificado através de um condutímetro da Schott Geräte na faixa de fração mássica de $1,00 \times 10^{-3}$ a $2,50 \times 10^{-2}$ %. Foi necessário diluir as fases superiores e intermediárias 400 vezes e a fase inferior 1350 vezes. O copolímero foi quantificado através do índice de refração de cada fase, sendo utilizado o equipamento Abbe Refractometer da Analytik Jena (Konrak, Zwse, Jena) acoplado a um banho Thermo Haake 003-5007 (Karlsruhe, Alemanha). Neste caso, foram realizadas diluições de 1,5 vezes nas três fases. O índice de refração fornecido pelo aparelho é referente ao sal e ao polímero, fazendo-se necessário descontar a contribuição do sal à refração total do sistema para encontrar a contribuição das moléculas do copolímero. Uma vez que o índice de refração para as soluções analisadas apresentou-se como uma propriedade termodinâmica

aditiva, o desconto foi feito apenas subtraindo a concentração da solução (concentração referente ao sal e polímero) obtida com o índice de refração pela concentração de sal obtida com o condutivímetro, conforme as equações 1, 2 e 3. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

$$[\text{Solução}] = A + B \cdot [\text{IR}_{\text{solução}}] \quad (1)$$

$$[\text{Solução}] = [\text{Copolímero}] + [\text{Sal}] \quad (2)$$

$$[\text{Copolímero}] = [\text{Solução}] - [\text{Sal}] \quad (3)$$

2.3. Caracterização Estrutural das Fases Superior, Intermediária e Inferior

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Mais especificamente, na Linha de luz D02A-SAXS 2. Utilizou-se um detector bidimensional (Câmara CCD 2D) posicionado a 903 mm da amostra. O comprimento de onda da radiação incidente foi igual a 1,488 Å e a faixa de vetores de espalhamento (q) foi igual a 0,0190 - 0,37 Å⁻¹. Com auxílio do programa FIT2D os resultados obtidos em píxeis, apresentados como uma figura bidimensional, em que cada cor representa uma intensidade diferente, foram trabalhados de forma a obter-se uma intensidade de espalhamento média em unidade arbitrária (u. arb.) para cada vetor de espalhamento. No caso da figura isotrópica, a partir das coordenadas do centro, o programa efetuou agrupamentos radiais dos píxeis para cada vetor de espalhamento e em seguida calculou-se a média. No caso da figura anisotrópica os píxeis foram agrupados em um setor na horizontal e outro na vertical, ambos com abertura de 8 graus. Tanto para o padrão de espalhamento anisotrópico quanto para o padrão isotrópico, excluíram-se os píxeis em pretos, uma vez que estes são provenientes do bloqueador do feixe incidente.

Os valores de intensidades médios correspondentes ao sinal coletado a partir de cada fase foram subtraídos do sinal de fundo (água pura). Deste modo

garantiu-se que as curvas de intensidade corresponderem apenas ao sinal originado pelo copolímero+sal. Por último, foram obtidas as curvas de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Formação do Sistema Aquoso Trifásico (SAT) e Diagrama de Fase a 25 °C

Os resultados encontrados neste trabalho mostraram que no diagrama de fases do sistema $L64+Li_2SO_4+H_2O$ a 25 °C existe uma região que fornece composições globais geradoras de sistemas de três fases (Figura 1). Sistemas aquosos trifásicos é um fato inédito.

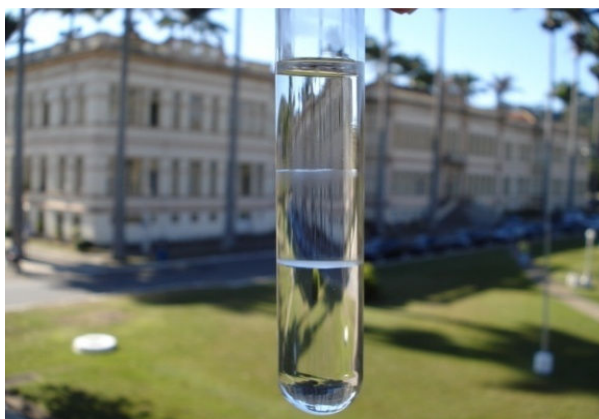


Figura 1. Sistema aquoso trifásico: $L64+Li_2SO_4+H_2O$ a 25 °C.

Os diagramas de fase apresentados na Figura 2 mostram que a formação de fases ocorre por um processo de segregação entre o copolímero e o sal, semelhante aos tradicionais SAB. Observa-se, também, que a exclusão copolímero/sal na FM é menor do que na FS.

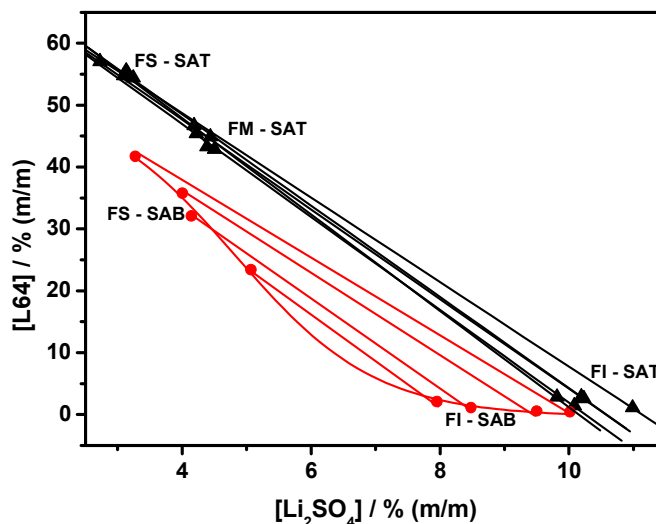


Figura 2. Diagrama de fases do sistema: L64+Li₂SO₄+H₂O, (●) SAB; (▲) SAT, a 25°C.

Além disso, a composição de copolímero nas FS e FM do SAT são relativamente próximas (Tabela 1), quando comparado com a diferença de composição entre as duas fases do SAB, indicando que as fases ricas em copolímero do SAT possuem propriedades termodinâmicas intensivas semelhantes. Fases formadas por interações intermoleculares próximas, em natureza e em magnitude, ocorrem, possivelmente, devido à existência de diferentes nanoestruturas presentes em cada uma das fases. A maior concentração de copolímero verificada nas composições que geram três fases, quando se compara com as composições que resultam em um SAB, sugere que ao iniciar o processo de separação de fases, grande parte das macromoléculas de L64 é reunida em uma única região e que nesta nova condição termodinâmica há uma grande aproximação das macromoléculas, o que favorece a formação de redes tridimensionais. A energia livre de Gibbs do sistema é minimizada buscando-se novas configurações macroscópicas (3 fases) e novas estruturas moleculares. Possivelmente, estes novos arranjos moleculares são alcançados graças à capacidade das macromoléculas de copolímero L64 se organizar em diferentes nanoestruturas, dependendo naturalmente da concentração e temperatura em que o sistema se encontra.

Tabela 1. Dados do equilíbrio de fase do SAT: L64+Li₂SO₄+H₂O a 25 °C.

Sistema	Composição % (m/m)											
	Global			Fase Superior			Fase Intermediária			Fase Inferior		
	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água
25°C												
1	22,87	6,18	70,95	57,07	2,73	40,20	43,27	4,38	52,34	1,47	10,08	88,45
2	28,47	5,72	65,82	55,18	3,15	41,67	46,70	4,19	49,11	1,12	10,99	87,90
3	31,24	5,11	63,65	55,58	3,13	41,29	42,90	4,50	52,59	2,85	9,81	87,34
4	31,22	5,24	63,53	54,78	3,09	42,13	45,40	4,22	50,38	2,57	10,23	87,20
5	33,70	4,90	61,40	54,42	3,24	42,33	44,89	4,44	50,67	2,91	10,19	86,90

Tabela 2. Dados do equilíbrio de fase do SAB L64+Li₂SO₄+H₂O a 25 °C.

Sistema	Composição % (m/m)								
	Global			Fase superior			Fase inferior		
	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água	L64	Sal	Água
25 °C									
1	16,54	5,81	77,80	23,40	5,07	71,53	2,09	7,95	89,96
2	18,55	5,93	75,52	32,08	4,14	63,78	1,12	8,48	90,39
3	20,49	6,16	73,34	35,77	4,01	60,23	0,56	9,50	89,94
4	22,62	6,28	71,10	41,72	3,27	55,00	0,41	10,01	89,57

3.2. Caracterização das Estruturas das Fases Superior, Intermediária e Inferior

Para verificar a hipótese de que a existência de diferentes nanoestruturas possa levar a formação de fases, foram realizados experimentos de SAXS. Os padrões de espalhamento e as curvas de intensidade de radiação espalhada em função do vetor de espalhamento estão apresentados nas Figuras 3-5.

Observa-se na Figura 3A que os padrões de espalhamento para a fase intermediária obtidos pelo detector bidimensional, apresentaram-se como um padrão de espalhamento isotrópico, ou seja, valores bem próximos de intensidade espalhada para cada vetor de espalhamento (q) independente da direção. Além disso, ao variar-se o vetor de espalhamento verificou-se um máximo de intensidade média em aproximadamente $0,0532 \text{ \AA}^{-1}$ (Figura 3B).

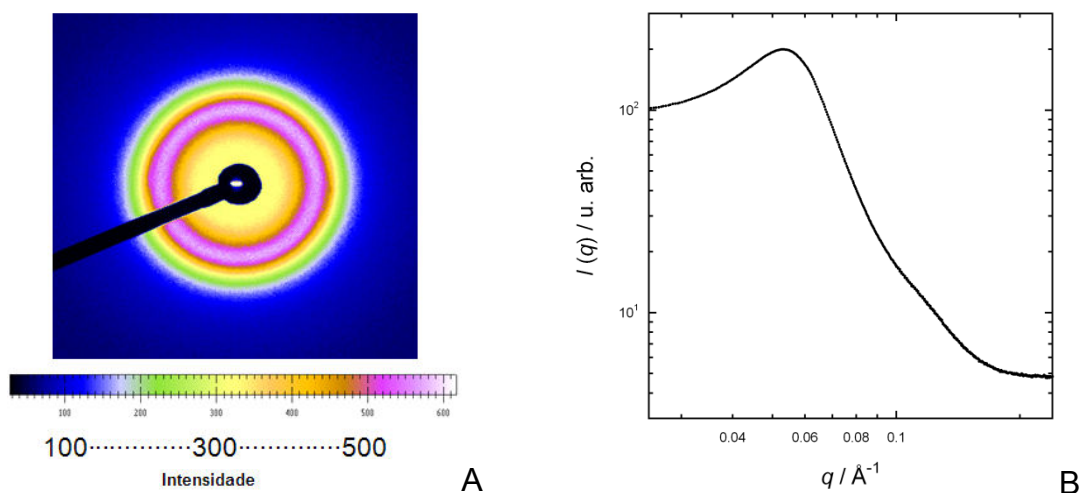


Figura 3. Padrão de espalhamento (A) e curva de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (B) da fase intermediária do SAT.

Como o inverso do vetor de espalhamento está relacionado com um comprimento característico conforme a equação (4):

$$d = 2\pi/q \quad (4)$$

em que d é um valor de comprimento que possui alta correlação com o tamanho da partícula espalhadora ou com a distância entre as mesmas e q é o vetor de espalhamento. Encontrou-se um valor de d aproximadamente igual a 120 \AA , sugerindo que há uma distância ou tamanho característico nessa ordem de grandeza para a maioria das partículas. Pelo fato de se tratar do copolímero L64 acredita-se que estas estruturas possivelmente sejam micelas esféricas.

Por outro lado, os resultados de espalhamento referentes à fase superior apresentaram um padrão de espalhamento anisotrópico (Figura 4A).

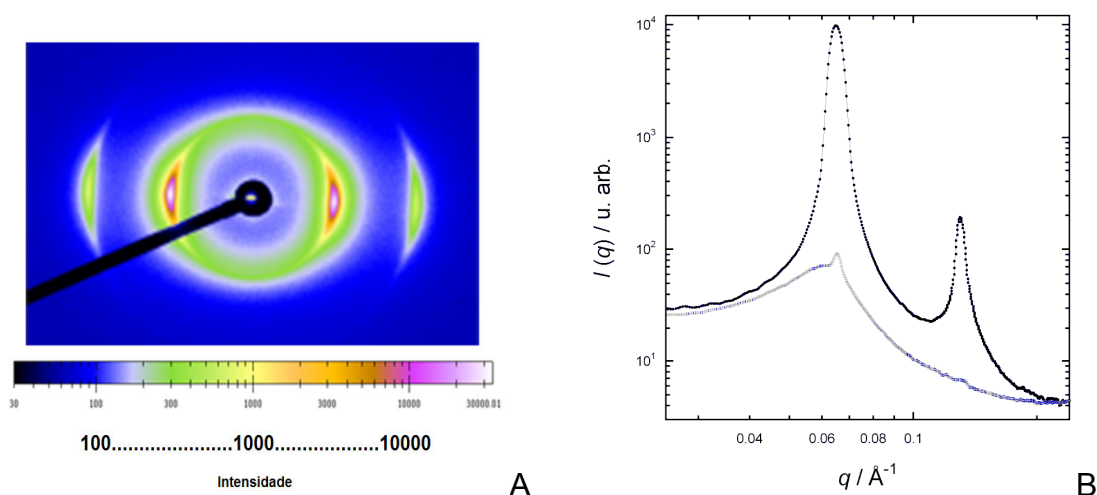


Figura 4. Padrão de espalhamento (A) e curva de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (B) da fase superior do SAT, (—) horizontal, (---) vertical.

Para valores baixos de q e considerando a mesma intensidade observam-se valores maiores de q na vertical do que na horizontal evidenciando a presença de uma elipse orientada na vertical. Fazendo o mesmo raciocínio para valores altos de q verificam-se valores menores na vertical e maiores na horizontal formando a figura de uma elipse maior orientada na horizontal (Figura 4A). Como o comprimento característico das partículas espalhadoras e o vetor de espalhamento correlacionam-se inversamente (Equação 4), conclui-se que a elipse menor é referente à estrutura maior e a elipse maior é referente às estruturas menores. O vetor de espalhamento correspondente a intensidade máxima para a estrutura maior foi igual a $0,066 \text{ \AA}^{-1}$ o que corresponde a um comprimento característico igual a aproximadamente 100 \AA . No caso da estrutura menor, verificaram-se dois picos

de intensidade de espalhamentos correspondentes aos vetores de espalhamento $0,0648$ e $0,0130 \text{ \AA}^{-1}$ (Figura 4B), o fato de serem picos bem pronunciados nos permite considerar o comprimento característico como sendo a distância entre as partículas. Deste modo, foram encontrados dois valores de distanciamento correspondentes a estes vetores; 48 e 97 \AA ; sendo que o segundo valor é uma correlação gerada pelo primeiro. Ou seja, as partículas menores estão distanciadas umas das outras por um comprimento aproximadamente igual a 48 \AA . Este tipo de padrão indica, provavelmente, a predominância de estruturas maiores orientadas na horizontal, composta por estruturas menores orientadas na vertical. Assim, acredita-se que a estruturação da fase superior seja semelhante à estruturação de um cristal líquido.

Na Figura 5 encontram-se o padrão de espalhamento e a curva de espalhamento em função dos vetores de espalhamento da fase inferior. Observa-se uma curva com valores baixos de intensidade espalhada e nenhuma variação significativa ao variar-se o vetor de espalhamento, indicando ausência de estruturas organizadas nesta fase.

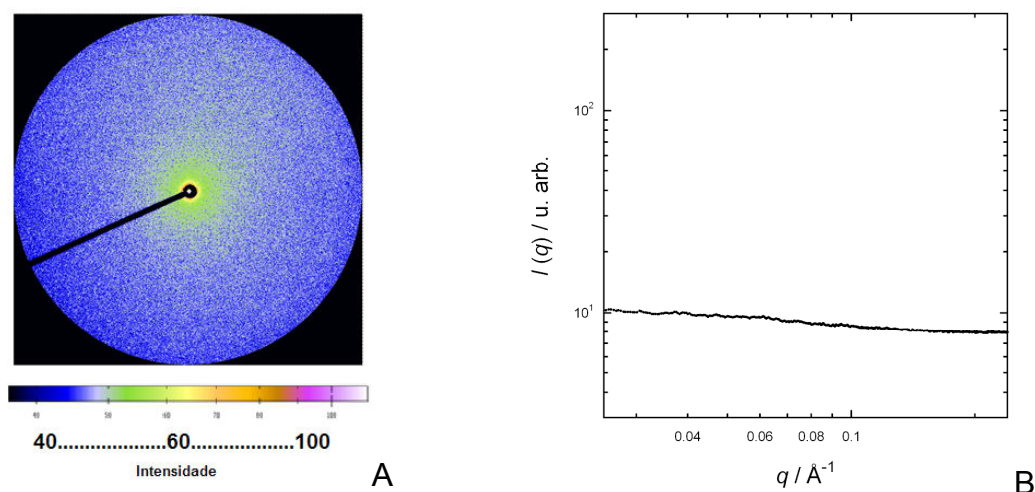


Figura 5. Padrão de espalhamento (A) e curva de intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (B) da fase inferior do SAT.

4. CONCLUSÃO

Pela primeira vez é demonstrado que sistemas constituídos por copolímero tribloco L64 mais sulfato de lítio pode apresentar com três fases devido à presença de estruturas diferentes, ou seja, devido a um delicado balanço de interações intermoleculares.

Esta descoberta poderá ampliar significativamente a aplicação desses tipos de sistema para a separação de biomoléculas ou mesmo nanopartículas devido às propriedades físico-químicas apresentadas pelo SAT.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Amin, J. J.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2260-2264.
- (2) Bertoluzzo, M. G.; Rigatuso, R.; Farruggia, B.; Nerli, B.; Picó, G. Cosolutes effects on aqueous two-phase systems equilibrium formation studied by physical approaches. *Colloid Surface B* **2007**, *59*, 134–140.
- (3) Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, 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.
- (4) da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Química Nova* **2006**, *29*, 1332-1339.
- (5) Oliveira, M. C.; Filho, M. A. N. A.; Filho, P. A. P. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO–PPO–PEO. *Biochem. Eng. J.* **2007**, *37*, 311-318.
- (6) Frerix, A.; Schönewald M.; Geilenkirchen, P.; Müller, M.; Kula, M. R.; Hubbuch, J. Exploitation of the coil–globule plasmid DNA transition induced by small changes in temperature, pH salt, and poly(ethylene glycol) compositions for directed partitioning in aqueous two-phase systems. *Langmuir* **2006**, *22*, 4282-4290.
- (7) Alexandridis, P.; Holzwarthf, J. F.; Hatton, T. A. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: Thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414-2425.
- (8) Alexandridis, P.; Hatton, T. A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly (ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloid Surface A* **1995**, *96*, 1-46.
- (9) Chu, B. Structure and dynamics of block copolymer colloids. *Langmuir* **1995**, *11*, 414-421.

(10) da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Amin Junior, J.; Martins, J. P.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Hydrophobic effect on the partitioning of $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 60, 103-112.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)