

RUBEN RAMALLO RIBERA

**FORÇAS MOTRIZES DA TRANSFERÊNCIA DE VERMELHO 40 E
VERMELHO PONCEAU 4R EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

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
2017

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

T

R165f
2017 Ramallo Ribera, Ruben, 1989-
Forças motrizes da transferência de vermelho 40 e vermelho
ponceau 4R em sistemas aquosos bifásicos / Ruben Ramallo
Ribera. – Viçosa, MG, 2017.
xi, 46f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Força eletromotriz. 2. Termodinâmica. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 537.21

RUBEN RAMALLO RIBERA

**FORÇAS MOTRIZES DA TRANSFERÊNCIA DE VERMELHO 40 E
VERMELHO PONCEAU 4R EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

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: 10 de março de 2017.

Alexandre Gurgel

Márcio Santos Rocha

Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

*Eu o instruirei e o ensinarei no
caminho que você deve seguir; eu o
aconselharei e cuidarei de você.*

Salmos 32:8 NVI

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer com todo meu coração a Deus pelos seus cuidados neste tempo, pela sua graça, misericórdia e por permitir-me terminar esta etapa da minha vida.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro. Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.

A minha mãe e irmão pelo apoio incondicional, pelas suas orações, pelos sábios ensinamentos e por toda confiança depositada em mim.

Ao Professor Luis Henrique Mendes da Silva, pela oportunidade, orientação, paciência, conselhos e exemplo de profissionalismo.

À professora Maria do Carmo Hespanhol, pela orientação e paciência; exemplo de profissionalismo e dedicação ao trabalho.

Aos amigos do grupo QUIVECOM, pelo respeito, pelo apoio e pela agradável convivência no laboratório.

A igreja presbiteriana de viçosa por acolher-me e orientar-me na minha vida espiritual para crescer como pessoa.

Ao Pastor Marco Napoli por me orientar, apoiar e escutar.

Aos professores Alexandre Gurgel e Márcio Santos Rocha que aceitaram participar da banca desta defesa.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	x
CAPITULO 1.....	1
1. Introdução.....	1
2. Revisão da literatura.....	2
2.1. Sistemas aquosos bifásicos SABs.....	2
2.1.1. Diagrama de fase de SABs.....	3
2.2. Corantes azoicos.....	4
2.3. Termodinâmica de partição.....	7
2.3.1. Coeficiente de Partição (<i>K</i>).....	7
2.4. Modelo de Johansson (contribuição entálpica e entrópica para o valor <i>K</i>).....	14
REFERÊNCIAS	18
CAPITULO 2	
RESUMEN	22
1. Introducción.....	24
2. Experimental.....	25
2.1. Materiales.....	25
2.2. Determinación del coeficiente de partición de los colorantes Rojo 40 (R-40) y Rojo Ponceau 4R (RP-4R).....	25
2.3. Parámetros termodinámicos de transferencia.....	26
2.3.1. Variación de la energía libre de Gibbs de transferencia ($\Delta_{tr}G^\theta$).....	26
2.3.2. Variación de la Entalpia de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$).....	27
2.3.3. Variación de la Entropía de transferencia ($\Delta_{tr}S^\theta$).....	27
3. Resultados y discusión.....	28
3.1. Dependencia de “K” con la concentración de colorante.....	28
3.2. Influencia de la longitud de línea de unión en la partición de los colorantes R-40 y RP-4R.....	29
3.3. Análisis termodinámico del proceso de partición.....	30

3.3.1. Cálculo de la entalpía de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$)	31
3.3.2. Entalpía de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$) y entropía de transferencia ($\Delta_{tr}S^\theta$)	33
3.4. Efecto de la masa molar del polímero sobre el comportamiento de partición	37
3.5. Efecto del anión sobre la partición de R-40 y RP-4R.	38
3.6. Efecto del catión sobre la partición de R-40 y RP-4R.	39
3.7. Efecto hidrofóbico sobre el coeficiente de partición de los colorantes R-40 y RP-4R	40
4. Conclusión	43
REFERENCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1.

- Figura 1.** Diagrama de fase rectangular para um SAB formado por sal, polímero e água.3
- Figura 2.** Estruturas químicas dos corantes Vermelho 40 e Vermelho Ponceau 4R. 6
- Figura 3.** Espectros eletrônicos dos corantes Vermelho 40 e Vermelho Ponceau 4R.... 7
- Figura 4.** Desenho do calorímetro de titulação isotérmica. 12
- Figura 5.** Termograma de um calorímetro de titulação isotérmica. 14

CAPITULO 2.

- Figura 1.** Estructura química de los colorantes Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R..... 25
- Figura 2.** Efecto de la concentración de los colorantes R-40 (■) y RP-4R (Δ) sobre K en el SAB PEO1500 + citrato de sodio + agua a 298.15 K, (TLL 1 igual a 28.05 % m/m). 29
- Figura 3.** Efecto del TLL sobre “K” de los colorantes R-40 (■) y RP-4R (▲) en el SAB PEO1500+ citrato de sodio + agua a 298,15 K. 30
- Figura 4.** “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” en función al TLL para los colorantes R-40 (■) y RP-4R (▲) en el SAB PEO1500+ citrato de sodio + agua a 298.15 K. 31
- Figura 5.** “ $\Delta_{dil}H^\theta$ ” en función de [R-40] y [RP-4R] en la (a) fase superior, (b) fase inferior del SAB PEO1500 +Citrato de sodio + agua a 298,15 K. y (c) agua..... 33
- Figura 6.** (a) “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” ” en función al TLL y (b) “ $\Delta_{tr}S^\theta$ ” En función al TLL para los colorantes R-40 (■) y RP-4R (▲) en el SAB PEO 1500 +citrato de sodio + agua a 298,15 K. 34
- Figura 7.** Efecto del peso molecular del polímero (PEO) sobre el coeficiente de partición de (a) R-40 (b) RP-4R en función al TLL, SAB (■) PEO1500 + citrato de sodio + agua, (▲) PEO10000 + citrato de sodio + agua, (●) PEO 35000 + citrato de sodio + agua a 298,15 K..... 37
- Figura 8.** Efecto del anión para los colorantes (a) R-40, (b) RP-4R en los SABs (●) PEO1500 + Tartarato de sódio + agua, (■) PEO1500+citrato de sodio +agua..... 38
- Figura 9.** Efecto del catión sobre el proceso de partición de los colorantes (a) R-40 y (b) RP-4R en los sistemas (■) PEO1500+LiSO₄+agua, (▲) PEO1500+NaSO₄+agua y (●) PEO1500+Mg₂SO₄+agua a 298,15 K..... 39

Figura 10. Efecto de la hidrofobicidad sobre K para R-4(a, b) y RP-4R (c, d) en los SAB (■) PEO10000+citrato de sodio +agua, (▲) PEO1500+citrato de sodio +agua, (●) F68 +citrato de sodio +agua y (▼) PPO 400+citrato de sodio +agua a 298,15 K...41

RESUMO

RIBERA, Ruben Ramallo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2017. **Forças motrizes da transferência de Vermelho 40 e Vermelho Ponceau 4R em sistemas aquosos bifásicos.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Coorientadoras: Maria do Carmo Hespanhol e Ana Clarissa dos Santos Pires.

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) são uma ferramenta útil quando se pensam na extração, purificação e concentração de espécies químicas. No entanto, a termodinâmica de partição de solutos nesses sistemas ainda é pouco compreendida e desperta o interesse de vários pesquisadores. Há poucos estudos que trazem um enfoque termodinâmico que contribua para compreensão das forças motrizes que regem o processo de transferência de solutos em SABs. Para um melhor entendimento do processo de partição e para saber quais são as forças motrizes que determinam este processo utilizou-se dois corantes com estruturas químicas parecidas como sondas moleculares para que através delas compreender o processo de partição. Neste trabalho a termodinâmica de partição dos corantes azoicos Vermelho 40 (V-40) e Vermelho Ponceau 4R (VP-4R) nos SABs formados por poli (óxido de etileno) + sal + água foi estudada. Para uma melhor compreensão do processo de partição distintos efeitos como a dependência de K com a concentração do corante, a massa molar, o efeito do ânion, cátion e hidrofobicidade do polímero foram estudados. Em todos os SABs estudados neste trabalho os valores de K foram maiores que a unidade alcançando valores máximos de 2400 e 9000 para V-40 e VP-4R respectivamente em sistemas formados por sais orgânicos e valores máximos de 55000 e 22500 para V-40 e VP-4R respectivamente em sistemas formados por sais inorgânicos. A mudança do ânion do sal formador do SAB mostra que o processo de partição é pouco influenciado pelo ânion. O estudo do efeito da hidrofobicidade do polímero mostra que as interações hidrofóbicas não dominam o processo de partição dos corantes V-40 e VP-4R. Avaliaram-se os parâmetros termodinâmicos de transferência como a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta_{tr}G^\theta$), a variação da entalpia de transferência ($\Delta_{tr}H^\theta$) e da entropia de transferência ($\Delta_{tr}S^\theta$), os valores de $\Delta_{tr}G^\theta$ mostram uma diminuição linear para ambos corante $-12,73 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}G_{V-40} < -24,93 \text{ kJ/mol}$ e $-11,776 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}G_{VP-4R} < -22,830 \text{ kJ/mol}$, os valores negativos de $\Delta_{tr}H^\theta$ mostram que a entalpia é a força motriz que contribui ao processo de partição dos corantes, com valores de $-194,55 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}H_{V-40} < -80,36 \text{ kJ/mol}$, $-70,78 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}H_{VP-4R} < -188,00 \text{ kJ/mol}$. Estes dados mostram a

existência da interação corantes-polímero. Esta afirmação é confirmada com o resultado da massa molar do polímero, onde o valor K aumenta com a massa molar do polímero para ambos dos corantes, reforçando a ideia que o corante interage mais favoravelmente com o polímero do que com o sal.

ABSTRACT

RIBERA, Ruben Ramallo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2017. **Driving forces of transfer of Allura Red and Red Ponceau 4R in two-phase aqueous systems.** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-advisers: Maria do Carmo Hespanhol and Ana Clarissa dos Santos Pires.

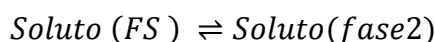
Aqueous biphasic systems (ATPSs) are a useful tool when thinking about the extraction, purification and concentration of chemical species. However, the solute partitioning thermodynamics in these systems are still poorly understood and arouse the interest of several researchers. There are few studies that bring a thermodynamic approach that contributes to the understanding of the driving forces that govern the process of transfer of solutes in ATPSs. For a better understanding of the partitioning process and to know the driving forces that determine this process we used two dyes with similar chemical structures as molecular probes. In this experiment the thermodynamics of partitioning of dyes Allura red (AR) and Red Ponceau 4R (RP-4R) in ATPSs formed by poly (ethylene oxide) + salt + water was studied. For a better understanding of the partitioning process distinct effects such as the dependence of K on the dye concentration, molar mass, anion effect, cation and hydrophobicity of the polymer were studied. In all ATPS studied in this work K values were higher than the unit, reaching maximum values of 2400 and 9000 for AR and RP-4R respectively in systems formed by organic salts and maximum values of 55000 and 22500 for AR and RP-4R respectively in systems formed by inorganic salts. The change in the anion of the salt forming ATPS shows that the partitioning process is little influenced by the anion. The study of the hydrophobicity effect of the polymer shows that hydrophobic interactions do not dominate the partitioning process of AR and RP-4R dyes. The thermodynamic transfer parameters such as the Gibbs free energy variation ($\Delta_{tr}G^\theta$), the transfer enthalpy change ($\Delta_{tr}H^\theta$) and the transfer entropy ($\Delta_{tr}S^\theta$), The values ($\Delta_{tr}G^\theta$), of show a linear decrease for both dyes, with values of $-12,73 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}G_{V-40} < -24,93 \text{ kJ/mol}$ and $-11,776 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}G_{VP-4R} < -22,830 \text{ kJ/mol}$, The negative values of ($\Delta_{tr}H^\theta$) show that the enthalpy is the driving force that contributes to the dye partitioning process, with values of $-194,55 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}H_{V-40} < -80,36 \text{ kJ/mol}$, $-70,78 \text{ kJ/mol} < \Delta_{tr}H_{VP-4R} < -188,00 \text{ kJ/mol}$. These data show the existence of the dye-polymer interaction. This assertion is confirmed by the result of the molar mass of the polymer, where the K value increases

with the molar mass of the polymer in both of the dyes, reinforcing the idea that the dye interacts more favorably with the polymer than with the salt.

CAPITULO 1.

1. Introdução.

As separações são extremamente importantes dentro da química industrial, nas ciências biomédicas e nas análises químicas. Uma separação consiste em isolar o analito de interesse dos constituintes potencialmente interferentes de forma que a informação quantitativa sobre o analito se mantenha intacta. As separações também podem permitir a identificação dos constituintes separados. Entre os métodos de separação mais usados estão a precipitação química ou eletrolítica [1], a destilação [2], a troca iônica [3, 4], a cromatografia [5, 6] e a extração por solventes [7, 8]. A extração por solvente ou extração líquido-líquido (ELL) tem sido uma técnica analítica bastante usada para isolar ou concentrar o analito desejado, em alguns casos para separar interferentes ou impurezas. Esta técnica resulta na transferência do soluto de uma fase para outra fase e geralmente este sistema envolve o uso de água e de solventes orgânicos, como éter dietílico, tolueno e hexano, que são imiscíveis e menos densos do que a água. Eles formam uma fase que flutua sobre a fase aquosa e nesta mistura de duas fases tem-se uma fase rica em água e outra fase rica em solvente orgânico. A partição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis é um fenômeno de equilíbrio governado pela lei de distribuição [4]. Se o soluto da espécie A distribui-se entre a água e uma fase orgânica, o equilíbrio resultante pode ser escrito como:



Onde S é a concentração do soluto presente na fase 1 e fase 2.

O coeficiente de partição, K , é a constante de equilíbrio para este fenômeno:

$$k = \frac{a_{S_2}}{a_{S_1}} \approx \frac{[S_2]}{[S_1]} \quad (1)$$

Onde a_{S_1} e a_{S_2} se referem à atividade de soluto na fase 1 e na fase 2 respectivamente. Em solução diluída a atividade pode ser substituída pela concentração (S). A extração de solutos por extração líquido-líquido é mais atraente que um método de precipitação para a separação de espécies inorgânicas. O processo de separação utilizando solventes é menos tedioso e demanda menos tempo que a precipitação convencional, onde se tem que realizar etapas posteriores como a filtração e a vagem do soluto. O uso de agentes quelantes é comum neste método devido a que muito agente quelante é constituído por

ácidos fracos que reagem com os íons metálicos para formar complexos neutros altamente solúveis em solventes orgânicos, também apresentando solubilidade limitada em água. Varias espécies inorgânicas podem ser separadas por meio de extração com solventes. Por exemplo, platina na presença de metais associados como paládio, ródio, ferro, ósmio, prata, ouro pode ser extraída mediante o uso de solventes à base de aminas terciárias pode-se utilizar agentes complexantes como ácido nítrico, tiocianato e tiourea na presença de ácido clorídrico[8]. Existem diversas limitações na extração líquido-líquido: os solventes orgânicos que podem ser empregados devem ser imiscíveis com a água e não devem formar emulsões; outra dificuldade é o uso de volumes de solventes relativamente grandes, o que causa problemas com o descarte de resíduos. Diante disto os sistemas aquosos bifásicos (SABs) surgem como uma alternativa do método de extração líquido-líquido convencional (ELL). Os SABs apresentam grande vantagem sobre a ELL convencional (solvente orgânico/água), uma das quais é o uso de polímeros já que eles são atóxicos, não inflamáveis, biodegradáveis, e comercialmente viáveis. Além disso, as sais podem ser escolhidos a partir de uma variedade de possibilidades e são inofensivas e baratas, ao contrário dos solventes orgânicos, que são tóxicos e não constituem tecnologias de extração limpas, seguras e baratas. Entretanto, o estudo da distribuição de um soluto entre as fases de um sistema aquoso bifásico (SAB) é interesse de diversos pesquisadores. As forças motrizes que dirigem a distribuição destes diferentes solutos nos SABs ainda são pouco estabelecidas, sobretudo porque existem poucos trabalhos fundamentados na termodinâmica de partição. Dessa forma, compreender os parâmetros termodinâmicos que regem o processo de transferência nestes sistemas é fundamental para aperfeiçoar sua aplicação.

2. Revisão da literatura.

2.1. Sistemas aquosos bifásicos SABs.

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) constituem um método de extração líquido-líquido e surgem como uma alternativa do método de extração líquido-líquido convencional. Desde 1956 com os trabalhos pioneiros de Per-Åke Albertsson [9] nesta experiência envolvendo-se o uso de um polímero, polietileno glicol (PEG), junto a uma solução aquosa de fosfato de potássio, ficou-se evidente a grande aplicabilidade dos sistemas aquosos bifásicos na partição e purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células. Trabalhos posteriores mostraram que SABs podem ser usados na extração de outros tipos de solutos [10-16]; assim, os SABs vêm comprovando ser uma

poderosa e versátil ferramenta de extração de solutos. Os SABs oferecem uma ampla área de estudo e desafios, já que o número de variáveis para aperfeiçoar o processo de partição aumenta razoavelmente, como por exemplo, a escolha da massa molar do polímero, a hidrofobicidade do polímero, a escolha do sal de formação de fase [14], concentração relativa de todos os componentes, pH do sistema [17], temperatura entre outros. Entre os SABs adequados para separação de solutos, aqueles formados por polímero, eletrólito e água têm sido utilizados predominantemente devido ao seu baixo custo e baixa viscosidade [18], bem como curto tempo de separação [19]. Estes SABs são compostos por uma fase rica em polímero, geralmente a fase superior (FS), e a outra fase rica em eletrólito, fase inferior (FI).

2.1.1. Diagrama de fase de SABs.

Os SABs são sistemas contendo duas fases líquidas em equilíbrio termodinâmico e são formadas espontaneamente pela combinação de soluções aquosas de dois componentes distintos sobre determinadas condições de composição, temperatura e pressão. A formação de SABs depende das interações intermoleculares dos componentes formadores do sistema, e estas interações também são as responsáveis pelas propriedades físico-químicas desse sistema [20].

Quando se trabalha com SABs é importante conhecer os seus diagramas de fases retangulares de cada sistema, como é exibido na Figura. 1.

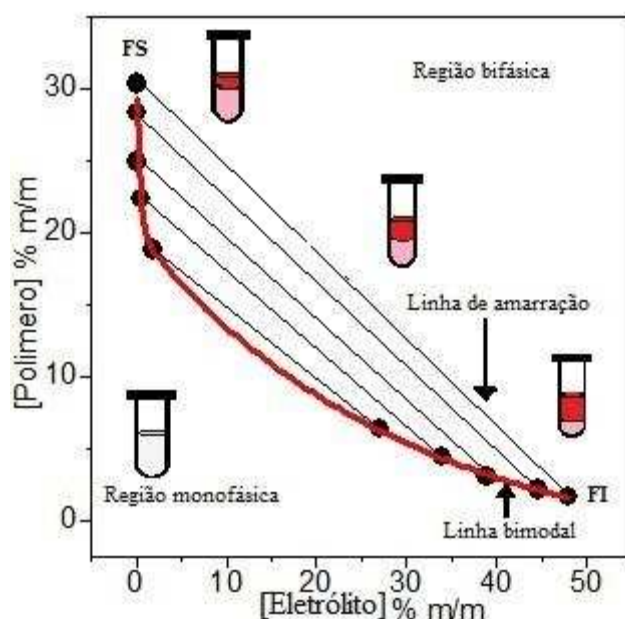


Figura 1. Diagrama de fase retangular para um SAB formado por sal, polímero e água [21].

Nos diagramas de fase, normalmente a concentração do eletrólito do sistema se encontra no eixo X e a concentração do polímero no eixo Y. Estas concentrações geralmente são expressas em porcentagem mássica, % (m/m). Neste diagrama pode-se observar uma curva binodal que estabelece a concentração máxima que separa a região monofásica da região bifásica. Deste modo podem-se obter as composições globais do sistema. As linhas de amarração são retas que ligam pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio. Sobre a mesma linha de amarração, todas as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase são constantes (densidade, condutividade, entalpia molar, etc.), enquanto as propriedades termodinâmicas extensivas (volume e massa.) variam [20].

O comprimento da linha de amarração, CLA, é um importante parâmetro termodinâmico, geralmente utilizado como variável determinante dos processos de partição dos solutos em SABs e é um indicador numérico da diferença de composição de polímero e eletrólito entre as duas fases em equilíbrio, o calculado pela Equação 2:

$$CLA = \sqrt{(C_P^{FS} - C_P^{FI})^2 + (C_E^{FS} - C_E^{FI})^2} \quad (2)$$

Onde C_P^{FS} e C_P^{FI} são as concentrações de polímeros em % m/m na fase superior e inferior respectivamente, enquanto C_E^{FS} e C_E^{FI} são as concentrações do eletrólito em % m/m na fase superior e inferior. Esta equação nos mostra que quanto maior o comprimento da linha de amarração maior é a diferença entre as composições da fase superior e da fase inferior do SAB formado. Desta maneira, o CLA é um parâmetro que expressa o quão distintas são as propriedades termodinâmicas intensivas (por exemplo, densidade, energia livre de Gibbs molar e calor específico) das fases que coexistem em equilíbrio termodinâmico [22]. Então, a compreensão termodinâmica do equilíbrio de fase no SABs, ou seja, as curvas bimodais e as linhas de amarração são importantes para o entendimento sobre o processo de partição de solutos nos SABs.

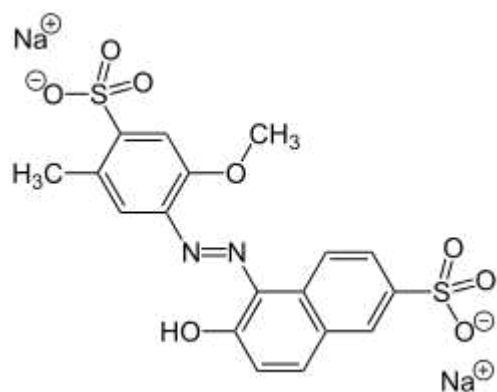
2.2. Corantes azoicos.

Os corantes azoicos são corantes orgânicos sintéticos, caracterizados pelo grupo azo (-N=N-) como parte da sua estrutura e eles estão ligados geralmente anéis aromáticos. Eles apresentam uma estrutura linear, mas na ponde de azo apresenta um

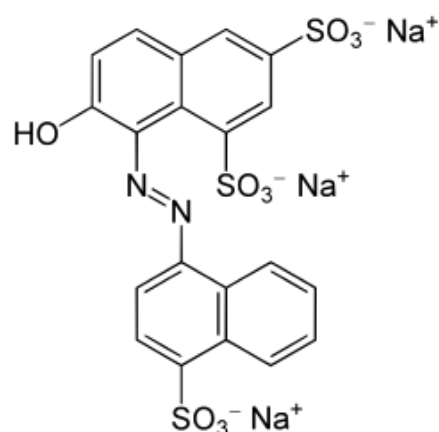
ângulo devido à presença de um par livre de elétrons de cada átomo de N o que lhe confere uma preferência de isômero trans.[23, 24]

O grupo azo dá a possibilidade de fornecer um sistema eletrônico de conjugação de elétrons π e, conseqüentemente, absorção de luz na região visível. A aparição da cor está associada com a excitação eletrônica causada pela absorção da radiação eletromagnética. Assim os corantes azoicos podem ser vistos como um sistema doador e receptor de elétrons ligados através de um grupo cromóforo (-N=N-) e auxocromos [25], que normalmente aumentam a intensidade da cor e deslocam a absorção para comprimentos de ondas mais altos, ou seja, que o cromóforo é um grupo retirado elétrons e os auxóchromos são liberadores de elétrones e eles estão ligados num sistema, os grupos como alcoxi, hidroxí, alquilo e arilamino com pares de elétrones livres são doadores de elétrons, o grupo CH₃ apesar da ausência de pares de elétrons livres se considera um doador de elétrons, grupos funcionais com um sistema de elétrons π conjugados como NO₂, COOH, COOR, SO₂ ou SO₂AR atuam como aceitadores de elétrons [26].

Os corantes Vermelho 40 (V-40) e Vermelho Ponceau 4R (VP-4R) são mostrados na Figura 2. Eles pertencem ao grupo dos corantes azoicos, em sua estrutura contem derivados de naftaleno com um ou dois grupos sulfonato como componente de acoplamento e um cátion metálico [26]. Estes corantes são sintetizados por diazotação do derivado de anilina ou da anilina sulfônica com nitrito de sódio em ácido clorídrico [26]. As características do corante, tais como solubilidade ou cor, apresentam diversas variações devido à presença dos diferentes grupos que estão ligados ao anel aromático. Ambos corantes são solúveis em água devido ao grupo sulfonato presente em sua estrutura que tende a aumentar sua solubilidade [24]. Eles apresentam cores fortes e por esse motivo são utilizados em produtos alimentícios [27]. No entanto, foi relatado que ambos dos corantes apresentam toxicidade [28], e verificou-se que o V-40 pode induzir danos no cólon de ratos. Devido à existência de potenciais riscos de segurança, estes corantes não são recomendados para consumo na Europa. Diante disso diversos métodos analíticos sensíveis e seletivos têm sido desenvolvidos para monitorar e garantir a qualidade dos produtos alimentícios[29, 30].



Vermelho 40.



Vermelho Ponceau 4R.

Figura 2. Estruturas químicas dos corantes Vermelho 40 e Vermelho Ponceau 4R [26].

Eles também têm aplicações na bioquímica devido a sua capacidade de ligar proteínas [31, 32]. As propriedades foto físicas da ligação azo são de grande interesse no desenvolvimento de materiais ópticos para armazenamento de dados. [33]

A química estrutural dos compostos azo é complicada pelas possibilidades de isomerismo. Dois tipos de isomerismo são comumente encontrados: isomerismo geométrico e tautomerismo. Tanto V-40 quanto VP-4R apresentam um grupo hidroxila que é orto ou para ao grupo azo, dando coexistência a duas estruturas químicas distintas tautoméricas que são chamadas de azo (OH) ou de hidrazo (NH) [24, 25, 34]. A tautomeria pode ser facilmente identificada por UV/vis, infravermelho, RMN espectroscopia Raman, cristalografia de radio X em estado sólido [24, 35-39].

Na Figura. 3 mostram-se os espectros eletrônicos dos corantes V-40 e VP-4R em solução aquosa com uma concentração de $3,022 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$. Duas bandas, as bandas são identificadas V-40 em 507 nm e 317 nm e para VP-4R em 506 e 332 nm sendo estas bandas responsáveis pela cor vermelha.

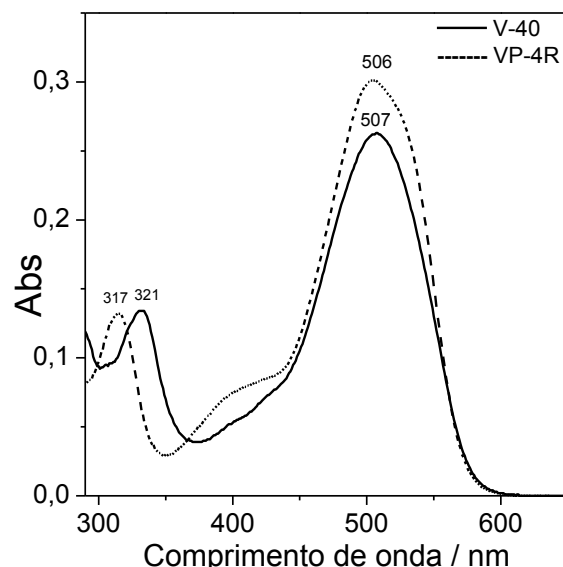


Figura 3. Espectros eletrônicos dos corantes Vermelho 40 e Vermelho Ponceau 4R. (Fonte própria)

2.3. Termodinâmica de partição.

2.3.1. Coeficiente de Partição (K).

O coeficiente de partição (K) é uma fração da distribuição do soluto entre as duas fases aquosas e este parâmetro depende do delicado balanço entre as interações intermoleculares dos componentes presentes nas duas fases com o soluto, e é representado pela Equação 3:

$$K = \frac{a_{FS}}{a_{FI}} \cong \frac{[C_{FS}]}{[C_{FI}]} \quad (3)$$

Onde a e C são a atividade e a concentração do soluto nas fases. Os subscritos FS e FI representam à fase superior e inferior do SAB respectivamente. A aproximação na equação anterior só pode ser utilizada em um regime de diluição infinita do soluto no sistema, pois é quando os valores de concentração e atividades são muito próximos [40]. O mecanismo que governa a partição é em grande parte empírico e qualitativamente pode ser descrito da seguinte maneira: o soluto interage com as moléculas circundantes dentro de uma fase através de várias interações, tais como hidrogênio, interações iônicas e hidrofóbicas, etc.; as interações intermoleculares do soluto são distintas em cada fase e isso leva a partição do soluto, as propriedades que governam o processo de partição

podem ser plotados em forma individual [41], e as prováveis causas da partição de solutos em SABs podem ser listadas como segue:

- Diferença de hidrofobicidade: quando uma das fases apresenta uma maior hidrofobicidade do que a outra e é usada para levar um soluto hidrofóbico para essa fase.
- Eletroquímica: Ocorre devido ao isolamento do soluto com carga elétrica definida em uma fase, ocasionado por uma ampla diferença de potencial elétrico entre fases.
- Tamanho do soluto: Ocorre um processo de exclusão molecular do soluto de uma fase por seu tamanho.
- Interações específicas: quando existem interações específicas entre o soluto e um componente presente majoritariamente em uma das fases.

Ao adicionar um soluto num SAB, como por exemplo, uma molécula de corante, o sistema sai da sua condição inicial de equilíbrio termodinâmico e busca um novo estado de equilíbrio. Sendo assim, considerando que o sistema esteja em condições de temperatura e pressão constante o potencial termodinâmico dos componentes no sistema será a energia livre de Gibbs.

A variação da energia livre de Gibbs do sistema para cada etapa de transferência do soluto, será a soma do produto dos potenciais químicos (μ) de cada componente multiplicado pela variação infinitesimal do número de mols para cada componente formador do SAB (sal + polímero + água), mais a soma do potencial químico do corante vezes a variação infinitesimal do seu número de mols, durante o processo de transferência (Equação 4).

$$dG = \mu_{pol}^{FS} dn_{pol}^{FS} + \mu_{sal}^{FS} dn_{sal}^{FS} + \mu_{agua}^{FS} dn_{agua}^{FS} + \mu_{pol}^{FI} dn_{pol}^{FI} + \mu_{sal}^{FI} dn_{sal}^{FI} + \mu_{agua}^{FI} dn_{agua}^{FI} \quad (4)$$

Onde μ_{pol}^{FS} , μ_{sal}^{FS} e μ_{agua}^{FS} são os potenciais químicos do polímero, sal e água na fase superior e μ_{pol}^{FI} , μ_{sal}^{FI} e μ_{agua}^{FI} são os potenciais químicos do polímero, sal e água da fase inferior e n o número de mols dos componentes água, sal, polímero e corante em ambas as fases.

Deste modo, considerando que o soluto não mude a composição das fases (regime de diluição infinita), a única maneira para que ocorra a transferência do soluto da fase

superior para a fase inferior, num SAB, será com a diminuição da variação da energia livre de Gibbs do sistema. Equação 5.

$$dG = (\mu_i^{FS} - \mu_i^{FI})dn \quad (5)$$

Assim após ser atingida à nova condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, a variação da energia livre de Gibbs ficará igual a zero, sendo assim, o potencial químico do soluto na fase superior ficará igual ao potencial químico do componente na fase inferior, como mostra a Equação 6.

$$dG = (\mu_i^{FS} - \mu_i^{FI})dn = 0 \quad (6)$$

No processo de partição de um soluto em SAB, o potencial químico do soluto i na fase superior (μ_i^{FS}) é igual ao potencial químico do componente i na fase inferior (μ_i^{FI}), quando o sistema se encontra no equilíbrio termodinâmico, ou seja:

$$\mu_i^{FS} = \mu_i^{FI} \quad (7)$$

O potencial químico do soluto na fase superior e inferior é expresso pelas Equações 8 e 9.

$$\mu_i^{FS} = \mu^0(FS) + RT \ln(a_i^{FS}) \quad (8)$$

$$\mu_i^{FI} = \mu^0(FI) + RT \ln(a_i^{FI}) \quad (9)$$

Onde $\mu^0(FS)$ e $\mu^0(FI)$ são o potencial químico padrão do soluto i na fase superior e inferior respetivamente, a_i^{FS} e a_i^{FI} são as atividades do soluto i em cada uma das fases, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta do sistema. Ao igualar as equações 5 e 6 arranjando é possível obter a Equação 7:

$$\mu^0(FS) - \mu^0(FI) = RT \ln \frac{a_i^{FS}}{a_i^{FI}} \quad (10)$$

Nesta equação a diferença do potencial químico padrão do soluto entre as fases, superior e inferior, são definidas como a variação da energia livre de Gibbs de

transferência ($\Delta_{tr}G^\theta$), que corresponde à energia requerida para que ocorra o processo de transferência de um mol do soluto da espécie química i da fase inferior para a fase superior do SAB, estando o soluto em regime de diluição infinita. Sabendo que a razão das atividades do soluto particionado em cada fase é igual à K (Equação 3) então pode se escrever a Equação 11.

$$\Delta_{tr}G^\theta = -RT \ln K \quad (11)$$

Conhecendo a constante de partição do soluto numa temperatura específica é possível determinar $\Delta_{tr}G$. Esta função de estado depende das interações intermoleculares no sistema e dos estados configuracionais dos componentes do sistema.

No processo de transferência de solutos num SAB, a variação de entalpia de transferência ($\Delta_{tr}H$) é outra função de estado que nos permite conhecer em que fase está presente os componentes com os quais estes corantes apresentam interações intermoleculares mais favoráveis. A $\Delta_{tr}H$ pode ser determinada por uma metodologia indireta, utilizando a equação de van't Hoff. Equação 12:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} \approx \frac{\Delta_{tr}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (12)$$

Onde $K(T_1)$ e $K(T_2)$ são as constantes de partição do soluto na temperatura T_1 e na temperatura T_2 , respectivamente, e R é a constante dos gases ideais. Esta equação foi desenvolvida a partir da equação fundamental de Gibbs e com a consideração de que a entalpia não varia com a temperatura.

O valor da entropia de transferência ($\Delta_{tr}S$) pode ser obtido pela diferença entre a variação da energia entálpica de transferência e a variação de energia livre de Gibbs de transferência na respectiva temperatura em que foi determinado o valor de K , como mostrado pela Equação 13:

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H - \Delta_{tr}G}{T} \quad (13)$$

Outra forma para determinar $\Delta_{tr}H$ de solutos é utilizando a calorimetria de titulação isotérmica (ITC). Esta técnica permite a determinação direta e sem aproximações do valor da variação de entalpia de interação.

O princípio de funcionamento da ITC esta baseada no princípio que, quando um processo termodinâmico ocorre à pressão constante, o valor numérico da energia em forma de calor q é igual ao valor numérico da variação da entalpia (ΔH). Tudo isto pode ser deduzido da seguinte maneira. Consideremos a Equação 14, que é a equação simplificada da primeira lei da termodinâmica:

$$dU = dq + dw \quad (14)$$

Onde dU é a variação infinitesimal da energia interna do sistema, dq é a energia na forma de calor transferido ou absorvido pelo sistema e dw é o trabalho realizado sobre ou pelo sistema. Se ocorrer trabalho de expansão ou compressão a pressão constante, tem-se:

$$dU = dq - P_{ext}dV \quad (15)$$

Considerou-se que o processo ocorre entre um estado inicial i e um estado final f , e que o sistema esteja restrito apenas à realização de trabalho de expansão ou compressão com pressão constante; integrando, tem-se:

$$\int_i^f dU = \int_i^f dq - \int_i^f P_{ext}dV \quad (16)$$

Em que P_{ext} é a pressão externa no sistema e dV é a variação infinitesimal do volume do sistema. Resolvendo as integrais definidas obtém-se:

$$U_f - U_i = q - P_{ext}(V_f - V_i) \quad (17)$$

Reordenando os termos se tem:

$$(U_f + P_{ext}V_f) - (U_i + P_{ext}V_i) = q \quad (18)$$

Onde a expressão $U + PV = H$ então se tem:

$$H_f - H_i = q = \Delta H \quad (19)$$

É importante esclarecer que a variação de entalpia num processo termodinâmico apresenta o mesmo valor numérico que a quantidade de energia trocada na forma de calor entre sistema e vizinhança quando o sistema só pode realizar trabalho de compressão e expansão a pressão constante isto se expressa na Equação 18. Esta energia é proveniente da energia interna do sistema (variação da energia translacional, vibracional, rotacional e eletrônica) mais o trabalho de compressão ou expansão que o sistema realiza. Isto demonstra que é possível conhecer o valor da entalpia determinando-se a quantidade de energia na forma de calor absorvida ou liberada em um processo termodinâmico ocorrendo no interior de um calorímetro de titulação isotérmica.

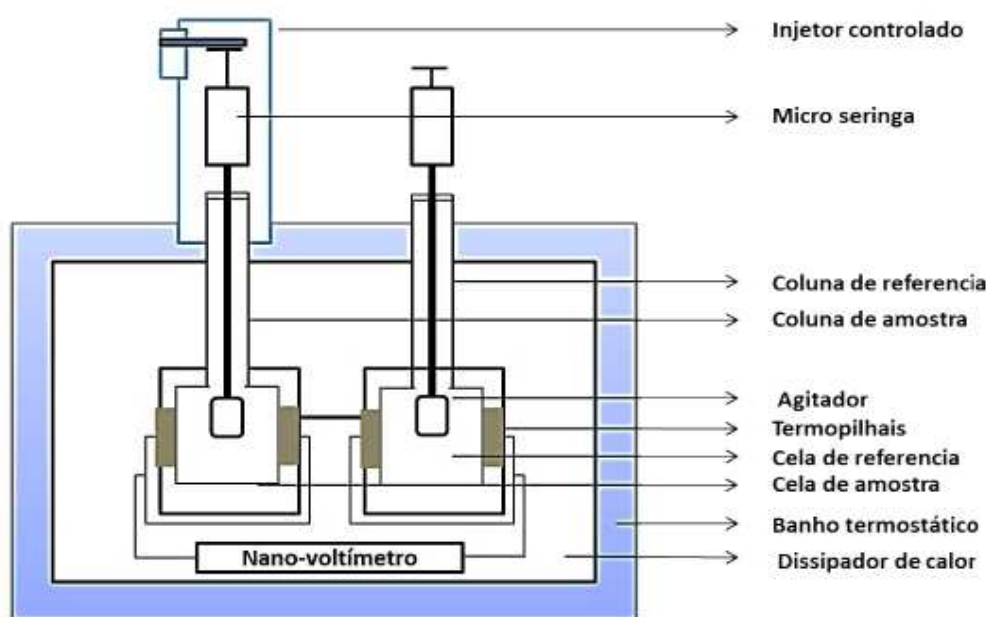


Figura 4. Desenho do calorímetro de titulação isotérmica [42].

No calorímetro de titulação isotérmica, ocorre à mistura de duas soluções dentro de uma cela calorimétrica que se encontra em equilíbrio térmico com suas vizinhanças num ambiente de temperatura controlada. A solução titulante é adicionada em pequenas

alíquotas de volumes conhecidos dentro da cela calorimétrica por meio de um injetor controlado mecanicamente. A solução no interior da cela se encontra em constante agitação. Quando as duas soluções são misturadas, processos termodinâmicos envolvendo o rompimento e a formação de interações intermoleculares leva a uma variação da temperatura numa dada quantidade. O equilíbrio térmico é novamente alcançado quando é transferida energia na forma de calor entre o sistema e vizinhança. A energia resultante, absorvida ou liberada pelo sistema, na forma de calor é então detectada por meio de termopilhas que ficam localizadas próximas às celas calorimétricas. Essa energia por vez gera uma diferença de potencial elétrico em seus terminais que é registrado e automaticamente convertido em potência como mostra a Equação 20:

$$P = \frac{dq}{dt} \quad (21)$$

Onde P é a potencia.

A integral da curva de potência versus tempo fornece à quantidade de energia na forma de calor para cada injeção e conseqüentemente a variação de entalpia.

$$\Delta H = q = \int_{t_1}^{t_2} P dt. \quad (22)$$

Na Figura 5 mostra-se um gráfico de potência em função do tempo denominado termograma. Onde cada pulso (sinal térmico) mostrado no termograma indica o momento da adição de um volume conhecido do titulante.

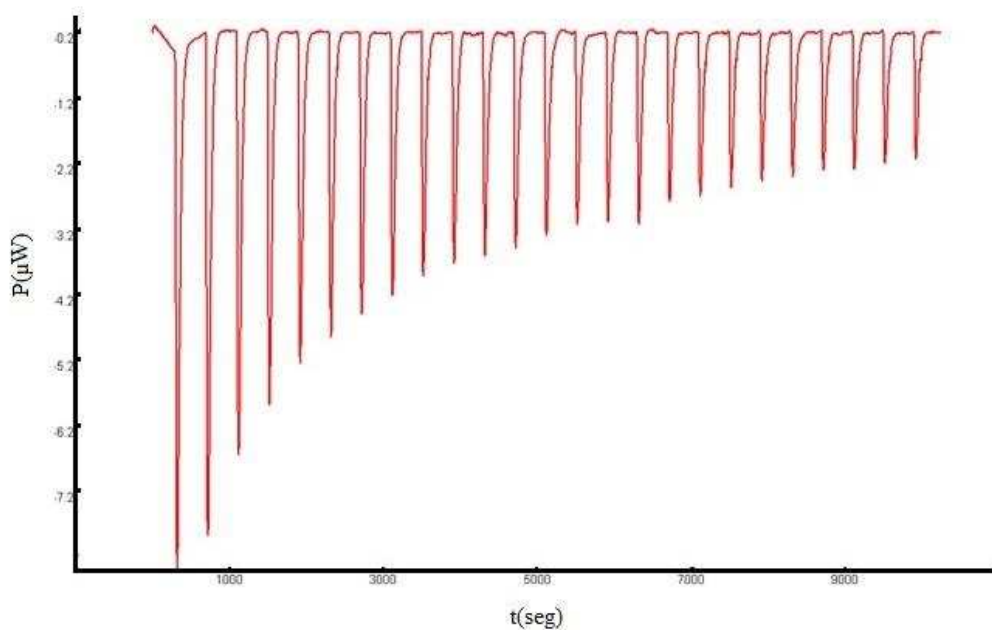


Figura 5. Termograma de um calorímetro de titulação isotérmica. (Fonte própria).

Por meio do procedimento relatado, os valores de $\Delta_{tr}H$ de cada corante estudado para diferentes SABs podem ser determinados.

2.4. Modelo de Johansson (contribuição entálpica e entrópica para o valor K).

Além dos métodos experimentais para determinar os parâmetros termodinâmicos de transferência nos SABs, existem na literatura modelos matemáticos, como o modelo proposto por Johansson e colaboradores, que explicam a contribuição entrópica e entálpica sobre a constante de partição de um soluto. Quando um soluto se particiona em um sistema bifásico, o potencial químico do soluto na fase superior é igual ao potencial químico do mesmo soluto na fase inferior ($\mu_i^{FS} = \mu_i^{FI}$) no equilíbrio termodinâmico, sendo μ_i^{FS} é expresso pela Equação 23:

$$\mu_i^{FS} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}^{FS}}{\partial n_i^{FS}} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \mu_i^o + RT \ln \phi_i^{FS} + (\mu_i^{ex})^{FS} \quad (23)$$

Em que μ_i^o é o potencial químico do componente puro i , ΔG_{mix}^{FS} é a variação da energia livre de Gibbs da fase com i , n_i^{FS} é o número de mols de i na fase superior, ϕ_i^{FS} é a fração do soluto na fase superior (definido como, $\phi_i^{FS} = M_i n_i^{FS} / N$ sendo M_i o grau de polimerização e N é o numero total de moléculas) e $(\mu_i^{ex})^{FS}$ é o excesso de

potencialquímico de i na fase superior. Mas se assumimos que o soluto a particionar-se encontra em uma condição de diluição infinita, e não afetará a composição do SAB no equilíbrio de fase. Assim K , pode ser determinado a partir do diagrama de fase sem soluto. Equação 24:

$$\ln K = \ln \frac{\phi_i^{FS}}{\phi_i^{FI}} = \frac{1}{RT} [(\mu_i^{ex})^{FI} - (\mu_i^{ex})^{FS}] \quad (24)$$

Onde, $(\mu_i^{ex})^{FI}$ é o excesso de potencial químico da espécie i na fase inferior associado ao excesso de entropia de mistura dos componentes para formar a fase e as improváveis interações não ideais entre os componentes na fase inferior (soluto-polímero, polímero-solvente, etc.). De acordo com o modelo de Johansson et al., a energia livre de Gibbs de mistura é dada pela Equação 25:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S^c = NRT \sum_{i=1}^m \frac{\phi_i}{M_i} \ln \phi_i + N \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \phi_i \phi_j w_{ij} \quad (25)$$

Estabelecendo que a contribuição de ΔH_{mix} é zero, tem-se:

$$\mu_i - \mu_i^o = T \left(\frac{\partial \Delta S^c}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = RT \left[\ln \phi_i - \phi_i + 1 - M_p \sum_{i \neq j}^m \frac{\phi_j}{M_j} \right] \quad (26)$$

Em que o termo $RT \ln \phi_i$ representa a variação ideal da entropia molar parcial quando ocorre o processo termodinâmico de mistura, enquanto os outros três termos da Equação 26 representam μ_i^{ex} da fase.

No modelo de Johansson et al. a constante de partição é definida pela Equação 27:

$$\ln K_i = -(\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) + M_i \left(\sum_{j \neq i}^m \frac{\phi_j^{FS}}{M_j} - \sum_{j \neq i}^m \frac{\phi_j^{FI}}{M_j} \right) \quad (27)$$

Em diluição infinita, ϕ_i^{FS} e ϕ_i^{FI} devem de ter valores semelhantes e pequenos. Portanto, os termos $(\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) = 0$ e $(\phi_j^{FS}/M_j) = (n_j^{FS}/N^{FS}) = (n_j^{FS}/\rho V^{FS})$, em que

N^{FS} é o número de sítios da rede da fase superior, ρ é o número de sítios da rede por unidade de volume, V^{FS} é o volume da fase superior, e M_i é a massa molar do soluto i . Logo a contribuição entrópica sobre a constante de partição fica expressa pela Equação 28:

$$\ln K = \frac{M_i}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (28)$$

De acordo com essa equação, quando o processo é entropicamente dirigido, o soluto se distribuirá entre ambas as fases devido à diferença do número de moléculas por unidade de volume (densidade numérica) entre a fase superior e a inferior. Como os SABs são caracterizados por apresentar uma maior densidade numérica na fase inferior que na fase superior (principalmente causada pela diferença de moléculas de água entre as fases), um soluto particionado nestes sistemas se concentrará na fase inferior. Quando o processo de partição é entalpicamente dirigido (em ausência de contribuição entrópica) a constante de partição é representada pela Equação 29:

$$\ln K = -\frac{M_Q}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\phi_i^T - \phi_i^B) w_{iQ} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\phi_i^T \phi_i^T - \phi_i^B \phi_i^B) w_{ij} \right] \quad (29)$$

Onde ϕ_i^T e ϕ_i^B são as frações de volume do componente i na fase superior e inferior respectivamente (sendo i água, polímero ou sal); M_Q é a massa molar do soluto w_{iQ} e w_{ij} são a energia potencial do par i - j e i - c . O termo de w_{ij} ou w_{iQ} é definido pela seguinte Equação 30:

$$w_{ij} = Z \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}) \right) \quad (30)$$

Em que Z é o número de moléculas vizinhas que interagem com o componente i , enquanto que ε_{ij} , ε_{ii} e ε_{jj} representam a energia envolvida na formação de um par potencial i - j e rompimento da interação i - i e j - j , respectivamente. O termo $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\phi_i^T \phi_i^T - \phi_i^B \phi_i^B) w_{ij}$ representa a energia do processo de formação de uma

cavidade (rompimento de interação intermolecular) na fase superior e o fechamento de uma cavidade (formação de interação intermolecular) na fase inferior quando o soluto se transfere da fase inferior e vai para a fase superior. Esta energia é denominada como auto-energia do sistema. Por outro lado, o termo $\sum_{i=1}^3(\phi_i^T - \phi_i^B)w_{iQ}$ representa a energia absorvida ou liberada no processo de interação da corante com os componentes da fase superior e inferior.

REFERÊNCIAS

1. Swain, P.; Mallika, C.; Srinivasan, R.; Mudali, U.K.; *Separation and recovery of ruthenium: a review*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013. **298**(2): p. 781-796.
2. Forbes, R.J., *A short history of the art of distillation: from the beginnings up to the death of Cellier Blumenthal*. 1970: Brill.
3. Bohacova, I.; Nagyova, A.; Halko, R. *Ion-exclusion Chromatography*. CHEMICKE LISTY, 2016. **110**(9): p. 616-624.
4. Veliscek-Carolan, J., *Separation of actinides from spent nuclear fuel: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2016. **318**: p. 266-281.
5. Gilchrist, E.S.; Healy, D.A.; Morris, V.N.; Glennon, J.D. *A review of oxyhalide disinfection by-products determination in water by ion chromatography and ion chromatography-mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2016. **942**: p. 12-22.
6. Weatherly, C.A.; Woods, R.M.; Armstrong, D.W. *Rapid analysis of ethanol and water in commercial products using ionic liquid capillary gas chromatography with thermal conductivity detection and/or barrier discharge ionization detection*. Journal of agricultural and food chemistry, 2014. **62**(8): p. 1832-1838.
7. Queiroz, S.C.; Collins, C.H.; Jardim, I. *Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica*. Química Nova, 2001. **24**(1): p. 68-76.
8. Jha, M.K.; Gupta, D.; Lee, J. *Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review*. Hydrometallurgy, 2014. **142**: p. 60-69.
9. Albertsson, P.A., *Chromatography and partition of cells and cell fragments*. Nature, 1956. **177**(4513): p. 771-774.
10. Zhang, Y.; Sun, T.; Lu, T.; Yan, C. *Extraction and separation of tungsten (VI) from aqueous media with Triton X-100-ammonium sulfate-water aqueous two-phase system without any extractant*. Journal of Chromatography A, 2016. **1474**: p. 40-46.
11. Loureiro, D.B.; Braia, M.; Romanini, D. *Partitioning of xylanase from Thermomyces lanuginosus in PEG/NaCit aqueous two-phase systems: Structural and functional approach*. Protein Expression and Purification, 2017. **129**: p. 25-30.
12. Sampaio, D.D.; Mafra, L.I.; Yamamoto, C.I. *Aqueous two-phase (polyethylene glycol plus sodium sulfate) system for caffeine extraction: Equilibrium diagrams*

- and partitioning study*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **98**: p. 86-94.
13. da Silva, N.R.; Ferreira, L.A.; Madeira, P.P. *Effect of sodium chloride on solute–solvent interactions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulfate two-phase systems*. Journal of Chromatography A, 2015. **1425**: p. 51-61.
 14. de Alvarenga, J.M.; Fideles, R.A.; da Silva M.V.; *Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems*. Fluid Phase Equilibria, 2015. **391**: p. 1-8.
 15. Hao, L.-S; Liu, M.N.; Xu, H.M.; Yang, N. *Partitioning of dyes, free anthraquinones, and tanshinones in aqueous two-phase systems of cationic/anionic surfactants*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015. **36**(7): p. 1047-1058.
 16. Bhatt, D.R.; Maheria, K.C.; Parikh, J. *Enhanced separation of toxic Blue BG dye by cloud point extraction with IL as an additive: Effect of parameters, solubilization isotherm and evaluation of thermodynamics and design parameters*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(2): p. 1365-1371.
 17. Chakraborty, A.; Sen, K. *Impact of pH and temperature on phase diagrams of different aqueous biphasic systems*. Journal of Chromatography A, 2016. **1433**: p. 41-55.
 18. Willauer, H.D.; Huddleston, J.G.; Rogers, R.D. *Solute partitioning in aqueous biphasic systems composed of polyethylene glycol and salt: the partitioning of small neutral organic species*. Industrial & engineering chemistry research, 2002. **41**(7): p. 1892-1904.
 19. Glyk, A.; Scheper, T.; Beutel, S.; *Influence of different phase-forming parameters on the phase diagram of several PEG–salt aqueous two-phase systems*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(3): p. 850-859.
 20. da Silva, L.H.M.; Loh, W. *Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas*. Química Nova, 2006. **29**(6): p. 1345.
 21. da Rocha Patrício, P.; Mageste, A.B.; de Lemos, L.R. *Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+ organic salts+ H₂O and PPO+ organic salts+ H₂O aqueous two-phase systems*. Fluid Phase Equilibria, 2011. **305**(1): p. 1-8.
 22. Mageste, A.B.; de Lemos, L.R.; G.M.D. Ferreira. *Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(45): p. 7623-7629.

23. Combes, R.; Haveland-Smith, R. *A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes*. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 1982. **98**(2): p. 101-243.
24. Almeida, M.R.; Stephani, R.; Dos Santos, H.F. *Spectroscopic and theoretical study of the "azo"-dye E124 in condensate phase: evidence of a dominant hydrazo form*. The Journal of Physical Chemistry A, 2009. **114**(1): p. 526-534.
25. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
26. Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. 2006: John Wiley & Sons.
27. Yamjala, K., Nainar, M.S.; Ramiseti, N.R. *Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review*. Food chemistry, 2016. **192**: p. 813-824.
28. Abramsson-Zetterberg, L.; Ilbäck, N.-G. *The synthetic food colouring agent Allura Red AC (E129) is not genotoxic in a flow cytometry-based micronucleus assay in vivo*. Food and chemical toxicology, 2013. **59**: p. 86-89.
29. Chanlon, S.; Joly-Pottuz, L.; Chatelut, M.; Vittori, O. *Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by Differential Pulse Polarography*. Journal of Food Composition and Analysis, 2005. **18**(6): p. 503-515.
30. Turak, F.; Ozgur, M.U. *Simultaneous determination of allura red and ponceau 4r in drinks with the use of four derivative spectrophotometric methods and comparison with high-performance liquid chromatography*. Journal of AOAC International, 2013. **96**(6): p. 1377-1386.
31. Wang, L., Zhang, G.; Wang, Y.; *Binding properties of food colorant allura red with human serum albumin in vitro*. Molecular biology reports, 2014. **41**(5): p. 3381-3391.
32. Zhong, H.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y. *A rapid and sensitive method for the determination of trace proteins based on the interaction between proteins and Ponceau 4R*. Talanta, 2005. **67**(4): p. 749-754.
33. Åstrand, P.-O.; Ramanujam, P.S.; Hvilsted S. *Ab initio calculation of the electronic spectrum of azobenzene dyes and its impact on the design of optical data storage materials*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(14): p. 3482-3487.
34. Özen, A.S., Doruker, P.; Aviyente, V. *Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo–Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(51): p. 13506-13514.
35. Altınöz, S.; Toptan, S. *Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative*

- and derivative UV spectrophotometry*. Journal of food Composition and Analysis, 2003. **16**(4): p. 517-530.
36. Pinheiro, H.; Touraud, E.; Thomas, O. *Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters*. Dyes and pigments, 2004. **61**(2): p. 121-139.
 37. Trotter, P. *Azo dye tautomeric structures determined by Laser-Raman spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1977. **31**(1): p. 30-35.
 38. Hsueh, C.-C., Chen, B.-Y.; Yen, C.-Y. *Understanding effects of chemical structure on azo dye decolorization characteristics by Aeromonas hydrophila*. Journal of hazardous materials, 2009. **167**(1): p. 995-1001.
 39. Pavlović, G.; Racané, L.; Čičak, H.; Tralić-Kulenović, V. *The synthesis and structural study of two benzothiazolyl azo dyes: X-ray crystallographic and computational study of azo-hydrazone tautomerism*. Dyes and Pigments, 2009. **83**(3): p. 354-362.
 40. da Costa, A.R.; dos Reis Coimbra, J.S.; Ferreira, L.A. *Partitioning of bovine lactoferrin in aqueous two-phase system containing poly (ethylene glycol) and sodium citrate*. Food and Bioproducts Processing, 2015. **95**: p. 118-124.
 41. Ruiz-Ruiz, F.; Benavides, J.; Aguila, O. *Aqueous two-phase affinity partitioning systems: current applications and trends*. Journal of chromatography A, 2012. **1244**: p. 1-13.
 42. Mageste, A.B., *Aplicação da microcalorimetria e do espalhamento de raios-x a baixos ângulos no estudo da interação poli (óxido de etileno) e dodecil sulfato de sódio: efeito de cosolutos iônicos*. Diss. (Mestrado em Agroquímica) – Programa Pós-Graduação em Agroquímica, Univ. Fed. Viçosa, Viçosa 2009.

CAPÍTULO 2. Fuerzas motrices de transferencia de Rojo y Rojo Ponceau 4R en sistemas acuosos bifásicos.

RESUMEN

Los sistemas acuosos bifásicos (SABs), son una herramienta útil cuando se piensa en la extracción, purificación y concentración de especies químicas. Sin embargo, el entendimiento del proceso de partición, así como las fuerzas motrices que determinan este comportamiento son de interés para muchos investigadores, un abordaje para conocer estas fuerzas motrices es el uso de dos colorantes con estructuras químicas parecidas como sondas moleculares para que por medio de estos colorantes llegar a comprender el proceso de partición de solutos en SABs.

En este trabajo se estudió la termodinámica de partición de los colorantes azoicos, Rojo 40 (R-40) y Rojo Ponceau 4R (RP-4R), en los SABs formados por poli (óxido de etileno) + sal + agua. Diferentes efectos como la dependencia de “K” con la concentración del colorante, la masa molar del polímero, el efecto del anión, el efecto del catión e hidrofobicidad del polímero fueron estudiados. Todos los sistemas estudiados en este trabajo mostraron valores de “K” mayor que la unidad ($K > 1$) alcanzando valores máximos de 24000 y 9000 para sistemas formados por sales orgánicas y valores de 55000 y 22500 para sistemas formados por sales inorgánicas para R-40 y RP-4R respectivamente, mostrando que existe una transferencia preferencial de la fase inferior para la fase superior.

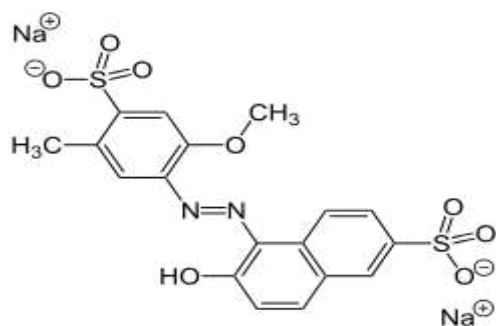
Se evaluaron los parámetros termodinámicos de transferencia, como la energía libre de Gibbs de transferencia ($\Delta_{tr}G^\theta$), la entalpía de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$), y la entropía de transferencia ($\Delta_{tr}S^\theta$). Los resultados muestra un decrecimiento lineal en los valores de “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” $-12,73 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}G_{R-40} < -24,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-11,776 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}G_{RP-4R} < -22,830 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicando una transferencia para la fase superior, los valores negativos de “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” muestran que el proceso de transferencia es entalpicamente dirigido con valores de $-194,55 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H_{R-40} < -80,36 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-70,78 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H_{RP-4R} < -188,00 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estos valores de $\Delta_{tr}H^\theta$ muestran que existe una interacción entre el colorante con el polímero de la fase superior. Estos datos muestran la existencia de la interacción del colorante-polímero. Esta hipótesis es confirmada con el resultado del efecto de la masa molar del polímero, donde el valor de K aumenta con

el aumento de la masa molar del polímero para ambos colorantes mostrando de que el colorante interactúa más favorablemente con el polímero que con la sal.

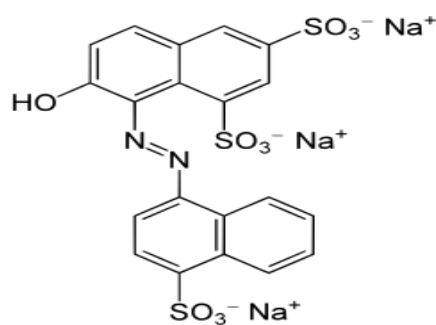
1. Introducción.

Los colorantes sintéticos son compuestos usados en diversas áreas, como en las industrias textiles, cosméticos, papel y plásticos [2]. Los colorantes Rojo 40 (R-40) y Rojo Ponceau 4R (RP-4R) son caracterizados por un grupo azo ($-N=N-$) como parte de su estructura; estos colorantes presentan una estructura lineal plana, donde el propio grupo azo es la parte más electronegativa de la molécula; esta electronegatividad permite que la molécula sea un aceptador y donador de electrones, así esta molécula absorbe luz en la región visible [3]. Estos colorantes ofrecen colores fuertes y son generalmente usados en la elaboración de productos alimenticios; es debido a esto que diferentes métodos analíticos fueron desenvueltos para la identificación de estos colorantes el uso de estos colorantes fue prohibido en Europa porque se demostró que existe un riesgo potencial en la salud [1, 4, 5], así la eliminación de estos colorantes despertó una gran preocupación y nuevos métodos de degradación para estos colorantes fueron propuestos [6-8].

Los sistemas acuosos bifásicos (SABs), son sistemas que contienen dos fases líquidas en el equilibrio termodinámico y son formados por la mezcla de soluciones acuosas del polímero y del electrólito, en condiciones específicas de presión y temperatura, los SABs surgen como una alternativa para la extracción, purificación y concentración de los materiales biológicos, orgánicos e inorgánicos: como proteínas, células, fármacos, metales, etc. [9-14]. Los SABs son una herramienta poderosa cuando se piensa en la extracción de solutos. Existen diversos trabajos encontrados en la literatura que hablan sobre la partición de colorantes [15, 16], pero muy pocos trabajos encontrados en la literatura realizan un abordaje termodinámico del proceso de partición [12, 17]. El presente trabajo realiza un estudio termodinámico para obtener información y saber cuáles son las fuerzas motrices que determinan el comportamiento de partición para lo cual son usados dos colorantes Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R con estructuras químicas parecidas como sondas moleculares.



Rojo 40 (R-40)



Rojo Ponceau 4R (RP-4R)

Figura 1. Estructura química de los colorantes Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R. [1]

2. Experimental.

2.1. Materiales.

Poli (óxido de etileno) PEO, con una masa molar 1500 g mol^{-1} , 10000 g mol^{-1} y 35000 g mol^{-1} se compraron de la empresa Aldrich (EE.UU.) las sales orgánicas de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tartarato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y las sales inorgánicas de sulfato de sodio (Na_2SO_4 , 99,0%), sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de litio (Li_2SO_4 , 99,0%) fueron comprados de la empresa Vetec (Brasil), Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R fueron comprados por Gemacom (Juiz de Fora, Brasil). Milli-Q agua (Millipore, EUA) se utilizó para la preparación de los SABs.

2.2. Determinación del coeficiente de partición de los colorantes Rojo 40 (R-40) y Rojo Ponceau 4R (RP-4R).

El coeficiente de partición para los colorantes R-40 y RP-4R fue determinado tomando en cuenta la composición global de los sistemas: Se prepararon sistemas con una masa total de 6,00 gr mezclado soluciones acuosas de polímero y sal. Las composiciones globales de los SABs (PEO 1500 + Citrato de sodio + agua, PEO 1500 + tartarato de sodio + agua, PEO 10000 + Citrato de sodio + agua, PEO 35000 + Citrato de sodio + agua, PPO 400 + Citrato de sodio + agua, F68 + Citrato de sodio + agua) fueron obtenidas a partir de los diagramas de fases encontrados en la literatura [18, 19]. Fueron seleccionados cuatro diferentes composiciones globales de cada diagrama de fase, una vez realizada la mezcla de PEO, sal y agua se adiciono $300 \mu\text{L}$ de la solución de colorante, y se procedió a agitarlos manualmente o con el Vortex, se dejó que el sistema entrase en equilibrio dejándolo en un baño termostático (Marconi MA 184, $298,15 \pm 0,1 \text{ K}$) por 12 horas. Una vez alcanzado el equilibrio se procedió a recoger

pequeñas alícuotas de la fase superior e inferior con una jeringa para su respectivo análisis UV vis. Tomando valores máximos de absorbancia en las longitudes de onda $\lambda = 506$ nm para R-40 y $\lambda = 507$ nm para RP-4R, utilizando un espectrómetro de doble haz Shimadzu (UV-2550).

El coeficiente de partición (K) fue calculado usando la Ecuación 1:

$$k = \frac{Abs_{max}^{FS} \cdot fd^{FS}}{Abs_{max}^{FI} \cdot fd^{FI}} \quad (1)$$

Donde “ Abs_{max}^{FS} ” y “ Abs_{max}^{FI} ” son los valores máximo de la absorción en la fase superior e inferior respectivamente, “ fd^{FS} ” y “ fd^{FI} ” son los factores de dilución de la fase superior e fase inferior.

El coeficiente de partición (K) fue determinado en función a la longitud de la línea de unión con sus siglas en inglés (TLL) que es calculado por la Ecuación 2:

$$TLL = \sqrt{(C_P^{FS} - C_P^{FI})^2 + (C_E^{FS} - C_E^{FI})^2} \quad (2)$$

Donde “ C_P^{FS} ” y “ C_P^{FI} ” son las concentraciones del polímero en “% m/m” en la fase superior e inferior respectivamente, en cuanto “ C_E^{FS} ” y “ C_E^{FI} ” son las concentraciones de la sal en “% m/m”. TLL es un importante parámetro termodinámico que expresa la diferencia entre las propiedades termodinámicas intensivas de las fases a presión y temperatura constantes. Generalmente, a distribución del soluto aumenta a medida que los valores de TLL aumentan. Esta distribución del soluto entre las fases es el resultado de un equilibrio entre interacciones intermoleculares del soluto con los componentes del SAB (polímero, sal y agua) [20].

2.3. Parámetros termodinámicos de transferencia.

2.3.1. Variación de la energía libre de Gibbs de transferencia ($\Delta_{tr}G^\theta$)

La variación de la energía libre de Gibbs de transferencia es la energía liberada para transferir un mol de colorante de la fase inferior para la fase superior en un SAB; este parámetro termodinámico es calculado a partir del coeficiente de partición, como se muestra en la Ecuación 3:

$$\Delta_{tr}G^\theta = -RT \ln K_{cor} \quad (3)$$

Donde “R” es la constante universal de los gases y “T” es la temperatura absoluta.

2.3.2. Entalpia de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$)

Los valores de la entalpia de transferencia para los colorantes R-40 y RP-4R fueron determinados por microcalorimetría de titulación isotérmica (ITC) CSC-4200 (Science Corp. Calorímetro). Los valores de la entalpia de transferencia para los colorantes en cada TLL se obtuvieron de la siguiente manera:

La celda de referencia fue llenada con 1,80 ml de fase superior, se inyectó 25 veces consecutivas 7 μL de una solución de colorantes con una concentración de 2.70×10^{-4} mol kg^{-1} , preparado en la misma fase superior para este experimento se utilizó una jeringa hermética Hamilton (250 μL) controlado por un motor inyector, un agitador tipo hélice con una velocidad de rotación de 300 rpm fue agitando la celda durante todo el experimento. El flujo de energía durante todo el proceso fue registrado en una curva de potencia versus tiempo, esta curva fue integrada para obtener la energía asociada al efecto de dilución ($\Delta H_{obs}^{dil,FS}$); para descartar las energías asociadas al efecto de fricción (ΔH_{obs}^f) se realizó la misma experiencia en ausencia del colorante, los valores de $\Delta_{tr}H^\theta$ fueron obtenidos por la ecuación a seguir:

$$\Delta_{tr}H^\theta = \frac{\Delta H_{obs}^{dil,FS} - \Delta H_{obs}^f}{n} \quad (4)$$

Donde “n” es el número de moléculas del colorante después de cada inyección; este mismo procedimiento fue realizado para la fase inferior.

Los valores de la entalpia de transferencia en condiciones de dilución infinita $\Delta_{tr}H_{cor}^{\theta,\infty}$ pueden ser obtenidos extrapolando la concentración del colorante a cero y luego se tiene:

$$\Delta_{tr}H_{cor}^{\theta,\infty} = \Delta_{dil}H_{cor}^{FS,\infty} - \Delta_{dil}H_{cor}^{FI,\infty} \quad (5)$$

2.3.3. Entropía de transferencia ($\Delta_{tr}S^\theta$)

El valor de $\Delta_{tr}S$ puede ser calculado sustrayendo de la ecuación termodinámica clásica:

$$\Delta_{tr}G^\theta = \Delta_{tr}H^\theta - T\Delta_{tr}S^\theta$$

Donde los valores de “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” y “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” son conocidos.

3. Resultados y discusión.

3.1. Dependencia de “K” con la concentración de colorante.

El coeficiente de partición (K) expresa una relación de la distribución de soluto entre las fases acuosas de SAB este parámetro depende del equilibrio que existe entre las interacciones intermoleculares de los componentes de cada fase, desde que el soluto se encuentre en una condición de dilución infinita y su estructura se mantenga inalterable durante el proceso de partición. Silva et al. [21] en su trabajo muestran que el valor de “ K ” varía considerablemente con el aumento de la concentración del colorante ellos atribuyen este comportamiento a la formación de agregados en otras palabras en concentraciones diluidas se tiene una mayor concentración de monómeros y a medida que la concentración aumenta ocurre la formación de agregados moleculares. Para obtener información de cómo la concentración del colorante afecta el valor de “ K ”, se llevó a cabo un experimento variando la concentración de los colorantes en un rango de concentración de $5,0 \times 10^{-4}$ hasta $3,022 \times 10^{-3}$ mol kg^{-1} . La Figura 2 muestra el efecto de la concentración de los colorantes sobre “ K ” en el SAB PEO1500 + citrato de sodio + agua a 298,15 K (TLL 1 igual a 28.05 % m/m).

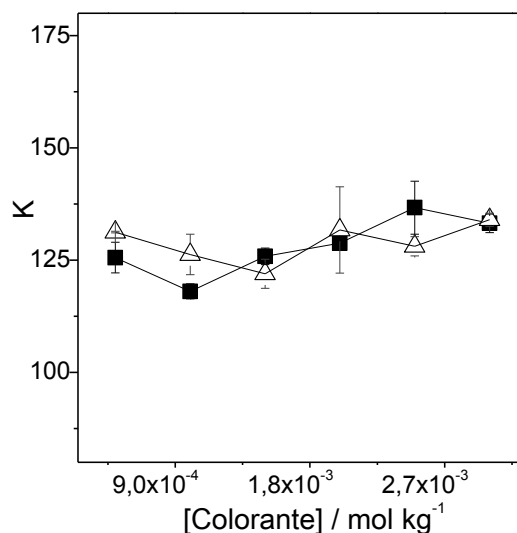


Figura 2. Efecto de la concentración de los colorantes R-40 (■) y RP-4R (△) sobre K en el SAB PEO1500 + citrato de sodio + agua a 298.15 K, (TLL 1 igual a 28.05 % m/m).

Al variar la concentración de los colorantes, el valor de “*K*” se mantiene casi inalterable, este resultado sugiere que los colorantes no sufren un proceso de agregación, que la misma especie química está siendo particionada y que el coeficiente de actividad del colorante no está siendo afectada con el aumento de la contracción, en base a los datos presentados para los experimentos posteriores se utilizó una concentración de $3.022 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ para los dos colorantes ya que con esta concentración se obtuvieron mejores intensidades en los espectros de absorción en Uv vis.

3.2. Influencia de la longitud de línea de unión en la partición de los colorantes R-40 y RP-4R.

El proceso de partición de solutos en SABs, en gran parte es determinado por las interacciones intermoleculares de los componentes formadores de las fases con el soluto el valor de la longitud de línea de unión con sus siglas en inglés (TLL) expresa la diferencia entre las concentraciones de componentes y la diferencia entre las propiedades termodinámicas intensivas de los componentes presentes en las fases de los SABs [20] debido a esto la comprensión del efecto de este parámetro sobre el comportamiento de partición de solutos es importante para el entendimiento del proceso de partición. En la Figura 3 se presenta el efecto del TLL sobre el coeficiente de partición (*K*) para los colorantes R-40 y RP-4R en el SAB PEO1500 + Citrato de sodio + agua a 298,15 K.

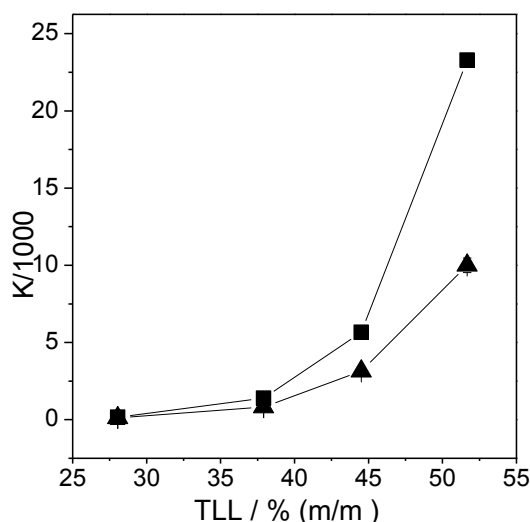


Figura 3. Efecto del TLL sobre “*K*” de los colorantes R-40 (■) y RP-4R (▲) en el SAB PEO1500+ citrato de sodio + agua a 298,15 K.

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de partición de los colorantes R-40 y RP-4R los valores de “K” para los colorantes presentan valores superiores a la unidad ($K > 1$), alcanzando valores máximos de 24000 y 9000 para R-40 y RP-4R respectivamente, las barras de error reflejan la desviación estándar entre los valores de “K” calculado en la Tabla 1, además los valores de “K” aumentan con el aumento de TLL, para el mismo valor de TLL (igual a 36,02 % m/m) se tiene una mayor valor de “K” para R-40 que para RP-4R ($K_{R40} > K_{VP-4R}$) este resultado demuestra que existe una transferencia preferencial del colorante de la fase inferior para la fase superior, este mismo comportamiento se ha repetido para los sistemas PEO + sal + agua estudiados en este trabajo.

Colorante	Rojo -40		Rojo Ponceau 4R		
	TLL	K	CV %	K	CV %
	28,05	170,253	2,075	115,641	0,100
	37,41	1394,972	4,941	823,949	0,315
	44,51	5654,743	4,061	3144,285	2,295
	51,67	2400,595	0,633	9000,564	4,789

Tabla 1. Efecto de TLL sobre “K” para los colorantes R-40 y RP-4R en el SAB PEO1500 + citrato de sodio + agua a 298,15 K.

3.3. Análisis termodinámico del proceso de partición.

Para una mejor comprensión del proceso de partición de los colorantes R-40 y RP-4R en SABs el parámetro termodinámico “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” fue determinado, la variación de la energía libre de Gibbs padrón de transferencia ($\Delta_{tr}G^\theta$) se define como la energía liberada para transferir un mol de colorante de la fase inferior para la fase superior. En la Figura 4 se muestra “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” en función al TLL para los colorantes R-40 y RP-4R en el SAB PEO 1500+ citrato de sodio + agua a 298,15 K.

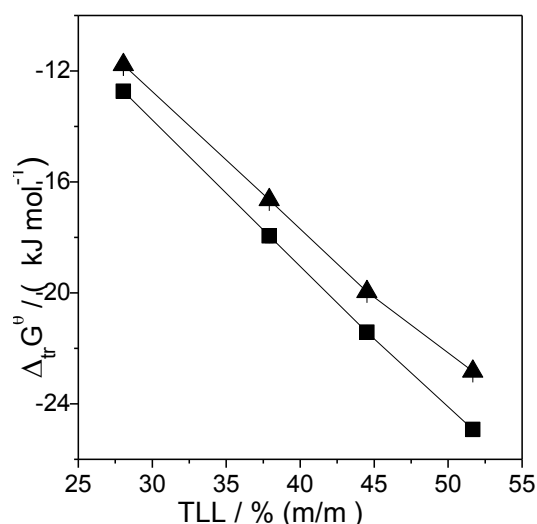


Figura 4. “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” en función al TLL para los colorantes R-40 (■) y RP-4R (▲) en el SAB PEO1500+ citrato de sodio + agua a 298.15 K.

Para ambos colorantes hay una disminución lineal del valor de “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” con el aumento de TLL los valores de “ $\Delta_{tr}G^\theta$ ” varían entre (-11.77 a -22.82 kJ mol⁻¹) RP-4R y (-12.73 a -24.92 kJ mol⁻¹) R-40, los valores negativos indican la transferencia del colorante de la fase inferior para la fase superior, esta transferencia para a fase superior ocurre porque existe una interacción más favorable del colorante con los componentes de la fase superior.

3.3.1. Cálculo de la entalpía de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$)

Desde un punto de vista experimental, es importante la determinación de la entalpía de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$), una herramienta útil para la determinación de este parámetro es la microcalorimetría de titulación isotérmica (ITC). ITC es una técnica muy sensible y puede detectar energías asociadas a diferentes procesos termodinámicos como la inclusión de dos especies, la formación de agregados moleculares, la estequiometría de una reacción, la dilución de solutos, etc. [22-24]. Se realizó la dilución de los colorantes en cada fase del SAB y en agua para obtener información con respecto a la interacción del soluto con los componentes de cada fase y agua fueron obtenidos curvas de los valores de la entalpía de dilución para R-40 y RP-4R en cada fase y en agua. En la Figura 5 se muestran las curvas de entalpía de dilución versus la concentración del colorantes para los cuatro TLL en el SAB PEO1500+citrato de sodio+ agua.

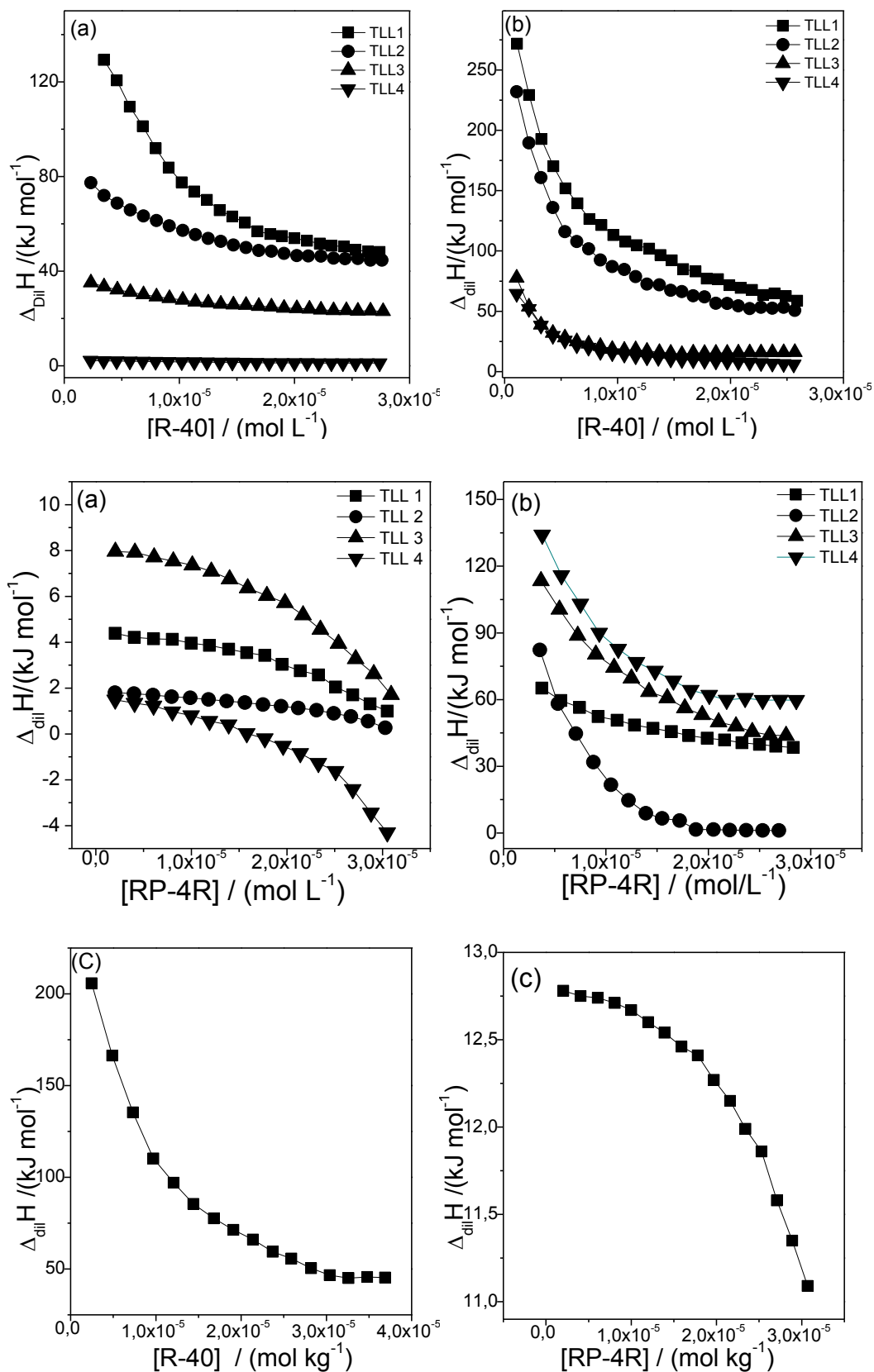


Figura 5. “ $\Delta_{dil}H$ ” en función de [R-40] y [RP-4R] en la (a) fase superior, (b) fase inferior del SAB PEO1500 + Citrato de sodio + agua a 298,15 K. y (c) agua.

Para todos los TLL, con el aumento de la concentración del colorante los valores de “ $\Delta_{dil}H$ ” disminuyen para ambas fases este comportamiento sugiere que el proceso de dilución es de entalpíamente desfavorable y a medida que la concentración del colorante aumenta, se torna menos desfavorable también se muestra que con el aumento de TLL la curva queda menos inclinada, esto indica que la contribución de la interacción colorante-colorantes en solución para la disminución de la entalpía del sistema. Cuando la concentración del soluto es extrapolada para cero, la entalpía de dilución se convierte en la entalpía de dilución del soluto en condiciones de dilución infinita ($\Delta_{dil}H^\infty$) este parámetro expresa la interacción soluto-solvente. Usando “ $\Delta_{dil}H^\infty$ ” medido en ambas fases del SAB, es posible calcular la entalpía de transferencia, aplicando la Ecuación (5), “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” expresa el cambio de entalpía del sistema cuando un mol de colorante en estado de dilución infinita se transfiere desde la fase inferior a la fase superior de SAB. En estas condiciones termodinámicas (dilución infinita), podemos suponer que la partición de soluto no alterará las composiciones de las fases de equilibrio, de esta manera el cambio de entalpía está relacionado sólo con los cambios de interacción que ocurren durante el proceso de transferencia de soluto.

3.3.2. Entalpía de transferencia ($\Delta_{tr}H^\theta$) y entropía de transferencia ($\Delta_{tr}S^\theta$).

En el proceso de partición mientras más negativos sean los valores de “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” más favorable entalpíamente será el proceso de transferencia. La Figura 6 muestra los valores de “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” y “ $\Delta_{tr}S^\theta$ ” en función del TLL en el SAB PEO1500+citrato de sodio + agua para los colorantes R-40 y RP-4R a 298,15 K.

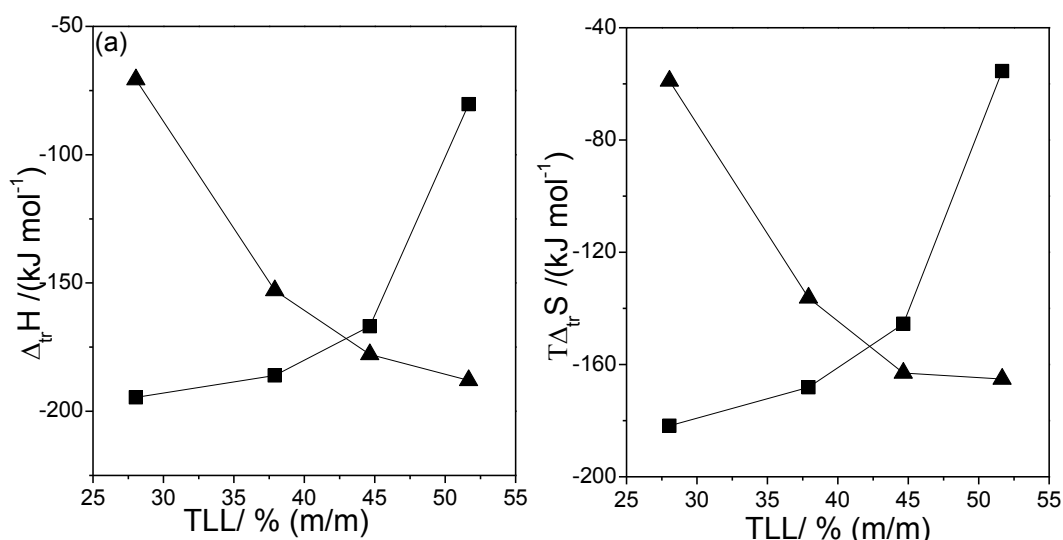


Figura 6. (a) “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” en función al TLL y (b) “ $\Delta_{tr}S^\theta$ ” En función al TLL para los colorantes R-40 (■) y RP-4R (▲) en el SAB PEO 1500 +citrato de sodio + agua a 298,15 K.

En la Figura 6 (a) los valores de “ $\Delta_{tr}H^\theta$ ” para ambos colorantes son negativos indicando que el procesos de transferencia es un proceso exotérmico. En el caso del colorante R-40 los valores de la entalpia van quedando menos negativos con el aumento de TLL y el efecto contrario se muestra para colorante RP-4R. Para el colorante RP-4R la disminución de los valores de la entalpia sugieren que existe una interacción más favorable con el polímero llevando a una liberación de mayor energía. Para el colorante R-40 los valores de la entalpia sugieren una interacción más favorable con los componentes de la fase inferior, esta diferencia de comportamiento es atribuida a la estructura de los colorantes, RP-4R al poseer más anillos bencénicos torna la molécula más hidrofóbica, moléculas de agua solvatando regiones hidrofóbica poseen baja entalpia y baja entropía por que se encuentran bien estructuradas, esto quiere decir que cuando el colorante es transferido para la fase superior las moléculas de agua que solvatan el colorante son liberadas, las moléculas de agua que son liberadas interaccionan con las otras moléculas de agua del sistema liberando energía. En el caso de R-40 al poseer menos anillos, torna a la molécula más hidrofílica haciendo más favorable la interacción con los componentes de la fase inferior. En la Figura 6 (b) se muestra que los valores de “ $\Delta_{tr}S$ ” son negativos indicando que el proceso de transferencia de los colorantes ocurre en una región con mayor entropía para una región con menor entropía, para el colorante R-40 el valor de la entropía es menos negativo con el aumento del TLL y para RP-4R se muestra un comportamiento contrario, cuando RP-4R es transferido para la fase superior las moléculas de agua que solvatan a RP-4R

son liberadas, cada vez que se pierden las moléculas de agua, mayor será la disminución de la entropía, en el caso de R-40 cuando es transferido parte de la camada de solvatación es transferido junto con el colorantes y la variación de entropía va quedando mayor, esta diferencia de solvatación está directamente ligada a la estructura hidrofóbica del colorante.

Las contribuciones de la entalpía ($\Delta_{tr}H$) y la entropía ($\Delta_{tr}S$) pueden ser evaluadas por diferentes modelos matemáticos, el modelo de Johansson et al.[25] que en realidad es una modificación de la teoría de Flory y Huggins [26], relaciona “K” del soluto con las contribuciones de la entalpía y la entropía. La siguiente ecuación describe la contribución de la entropía.

$$\ln K_S = \frac{M_S}{\rho} \left(\frac{n^T}{V^T} - \frac{n^B}{V^B} \right) \quad (7)$$

Donde “ M_S ” es el peso molecular del soluto particionado, “ n^T ” y “ n^B ” son el número total de moléculas en las fases superior e inferior y son divididos por “ V^T ” y “ V^B ” que son el volumen de cada fase, finalmente “ ρ ” es el número de sitios de la red por unidad volumen. En la Ecuación (7) se considera la ausencia de la contribución entalpica en la partición de un soluto, de esta manera la partición del soluto ocurrirá si existe una diferencia entre las densidades numérica de las fases, la fase con la mayor densidad numérica es capaz de acomodar el soluto de distinta formas (diferentes configuraciones) incrementando la entropía para esa fase (referencia). En los SABs formado por PEO + sal + agua, la densidad numérica más alta se encuentra en la fase inferior debido a un mayor contenido de moléculas de agua y de sal de acuerdo con la ecuación (7) existe una contribución entrópica que direcciona el soluto para la fase inferior sin embargo los datos experimentales obtenidos muestran lo contrario ya que el soluto se transfiere para la fase superior ($K > 1$) en la Figura 4 (b) los valores negativos de la entropía indican que el colorante está saliendo de una región de mayor entropía para una de región de menor entropía. Para ambos colorantes los resultados muestran que la entropía no es el potencial termodinámico que favorece el proceso de partición.

La ecuación (8) expresa la contribución entalpica de acuerdo con el modelo de Johansson:

$$\ln K_s = -\frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1(i \neq S)}^m (\phi_i^T - \phi_i^B) w_{iS} + \sum_{i=1(i \neq S)}^m \sum_{j=2(j \neq S)}^{m-1} (\phi_i^T \phi_j^T - \phi_{ij}^B) w_{ij} \right] \quad (8)$$

Donde “ ϕ_i^T ” y “ ϕ_i^B ” son las fracciones volumetricas de los componentes del SAB de la fase superior e inferior respectivamente, “ M_s ” es la masa molar del soluto “ w_{iQ} ” y “ w_{ij} ” son las energías eficaces de intercambio entre pares y es definidos por la ecuación a seguir.

$$w_{ij} = Z \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}) \right) \quad (9)$$

Donde, “ Z ” es el número de moléculas vecinas que interaccionan con el componente “ i ”, mientras que “ ε_{ij} ”, “ ε_{ii} ” y “ ε_{jj} ” representan las energías potenciales para la formación de un par “ $i-j$ ”. De acuerdo con la ecuación (8) los dos términos reflejan la contribución de la entalpia en el proceso de partición de un soluto en SAB, el primer termino $\sum_{i=1(i \neq S)}^m (\phi_i^T - \phi_i^B) w_{iS}$ es la suma de las energías involucradas de la interacción del soluto con cada componente del SAB este término nos dice que el soluto se transferirá para la fase donde se tenga una mayor concentración del componente con que tiene una mayor interacción. El segundo término $\sum_{i=1(i \neq S)}^m \sum_{j=2(j \neq S)}^{m-1} (\phi_i^T \phi_j^T - \phi_{ij}^B) w_{ij}$ representa la suma de las interacciones de los componentes del SAB en ausencia de soluto particionado, cuando el soluto es transferido de una fase a otra, existen rompimientos de las interacciones intermoleculares creando cavidades donde el soluto se hospeda. Por consiguiente, el colorante se transfiere a una fase, donde menos energía sea necesaria para romper y formar nuevas interacciones intermoleculares, los datos experimentales muestran valores de entalpia más negativos con el aumento de TLL, podría entenderse que se gasta menos energía en romper y formar nuevas interacciones para RP-4R cuando es transferido para la fase superior de que R-40.

En la Tabla 2 se muestra los parámetros termodinámicos de transferencia para los colorantes Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R en le SABs PEO1500 + citrato de sodio + agua a 298,15 K. Como es observado ocurre una transferencia preferencial de los colorantes para la fase superior esta transferencia es contribuida por la entalpia.

Rojo 40			
TLL%(m/m)	$\Delta_{tr}G^0$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{tr}H^0$ (kJ mol ⁻¹)	$T\Delta_{tr}S^0$ (kJ mol ⁻¹)
28,04	-12,73	-194,55	-181,82
37,92	-17,94	-186,07	-168,13
44,65	-21,42	-166,88	-145,46
51,67	-24,93	-80,36	-55,43
Rojo Ponceau 4R			
28,04	-11,77	-70,78	-59,00
37,92	-16,64	-152,93	-136,29
44,65	-19,96	-182,98	-163,02
51,67	-22,83	-188,00	-165,17

Tabla 2. Parámetros termodinámicos de transferencia para los colorantes Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R en el SAB PEO1500+ citrato de sodio+ agua a 298,15 K

3.4. Efecto de la masa molar del polímero sobre el comportamiento de partición.

La Figura. 7 (a) y (b) muestra la influencia de la masa molar del polímero sobre el valor del coeficiente de partición de los colorantes R-40 y RP-4R en los sistemas PEO + citrato de sodio+ agua.

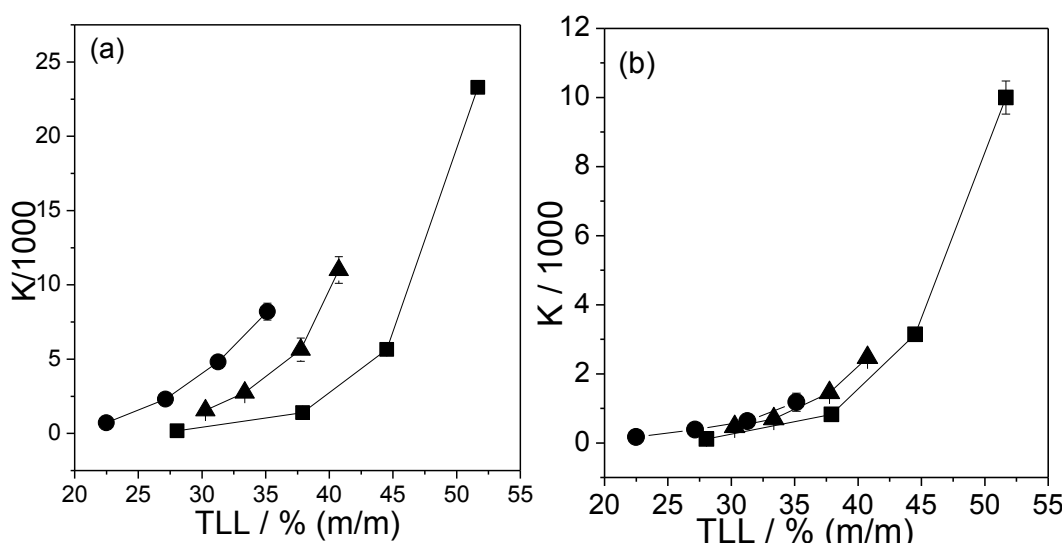


Figura 7. Efecto del peso molecular del polímero (PEO) sobre el coeficiente de partición de (a) R-40 (b) RP-4R en función al TLL, SAB (■) PEO1500 + citrato de sodio + agua, (▲) PEO10000 + citrato de sodio + agua, (●) PEO 35000 + citrato de sodio + agua a 298,15 K

El comportamiento de partición de cualquier soluto en SAB depende de las características de los componentes formadores del SAB si la masa molar del polímero aumenta la partición del soluto para la fase donde predomina el polímero disminuirá. La principal causa de este comportamiento se debe al aumento del tamaño del polímero que

provocara una disminución de configuraciones para el colorante en la fase superior. Además el aumento de la masa molecular del polímero aumenta la hidrofobicidad del polímero. En la Figura 7 se muestra un efecto contrario, para el mismo valor de TLL, el valor de “K” aumenta con el aumento de la masa molar del polímero ($K_{PEO1500} < K_{PEO1000} < K_{PEO35000}$) este resultado refuerza la idea inicial, de que la transferencia de los colorantes para la fase superior es entálpicamente dirigido.

3.5. Efecto del anión sobre la partición de R-40 y RP-4R.

Se sabe que al modificar los componentes SAB el comportamiento de la partición de soluto es alterado. Se muestra en la Figura 8 la influencia del anión sobre el valor de “K” en diferentes valores de TLL.

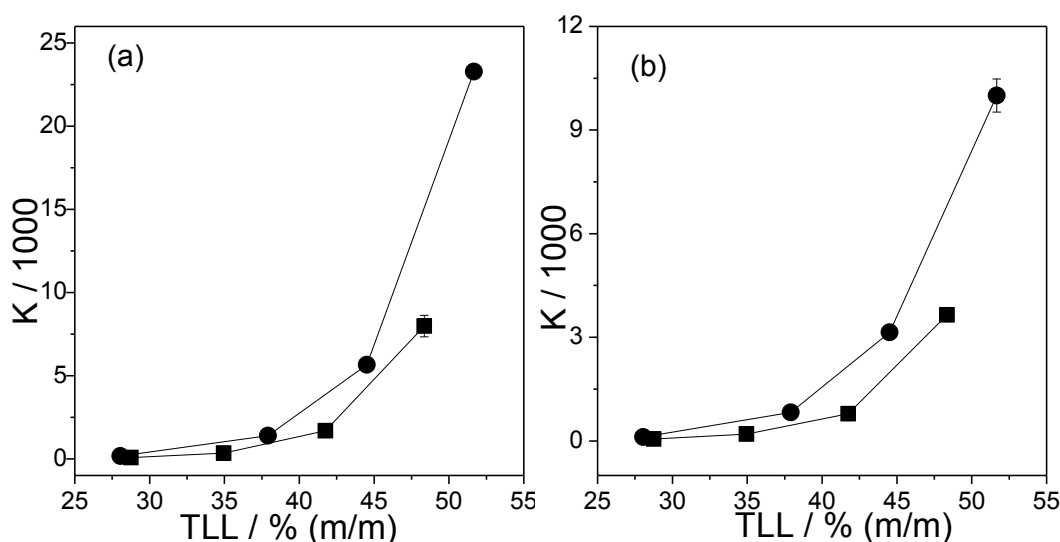


Figura 8. Efecto del anión para los colorantes (a) R-40, (b) RP-4R en los SABs (●) PEO1500 + Tartarato de sodio + agua, (■) PEO1500+citrato de sodio +agua.

Existe una diferencia entre los valores de “K” para los sistemas formados por citrato y tartarato de sodio $K_{tar} > K_{cit}$, tomando el mismo valor de TLL (igual a 45 % m/m) para los dos sistemas se tiene un mayor coeficiente de partición para el sistema PEO1500 + tartarato de sodio. Este resultados muestran que el cambio de anión en sales orgánicas de sodio no difiere en el comportamiento de partición, la diferencia de “K” entre los SABs sugiere que hay una contribución más entálpica en la transferencia de los colorantes en el sistema PEO1500 + tartarato de sodio, en otras palabras la interacción del colorante con el polímero es poco influenciado por el anión.

3.6. Efecto del catión sobre la partición de R-40 y RP-4R.

El valor de “K” de los colorantes y su dependencia del TLL podrían verse afectados por la naturaleza del electrolito. En la Figura 9 muestra el efecto del catión sobre el coeficiente de partición de los colorantes R-40 y RP-4R.

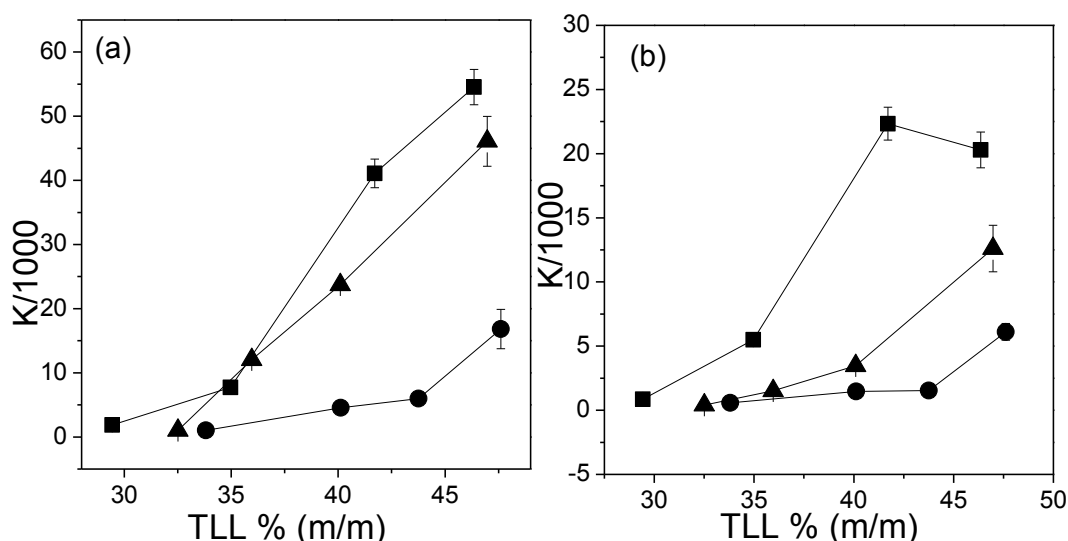


Figura 9. Efecto del catión sobre el proceso de partición de los colorantes (a) R-40 y (b) RP-4R en los sistemas (■) PEO1500+LiSO₄+agua, (▲) PEO1500+NaSO₄+agua y (●) PEO1500+Mg₂SO₄+agua a 298,15 K.

El efecto de catión sobre el comportamiento de partición para ambos colorantes, muestra valores mayores de “K” para el sistema formado por LiSO₄. Este efecto es explicado por algunos autores debido a la existencia de una interacción entre el catión y el grupo óxido de etileno (-EO-) de la cadena del polímero esta interacción es llamada de pseudopolicación, la interacción entre los cationes de Li⁺ que interactúan con el grupo (-EO-) de polímero es más fuerte que la interacción con los cationes de Na⁺, generando así una mayor densidad de carga positiva [22], lo que explicaría los valores alto de “K” para el SAB PEO-LiSO₄.

En base a esto la transferencia del colorante puede atribuirse a una interacción electrostática entre el colorante con el pseudopolicación. Barbosa et al. [27] atribuyen que la variación del valor de “K” con respecto al TLL es contribuido tanto por la entropía como por la entalpia cuanto más diferente sea los valores de TLL mayor será la diferencia entre la cantidad de agua entre la fase inferior y superior, tornando la transferencia del colorante para la fase superior entrópicamente desfavorable.

3.7. Efecto hidrofobico sobre el coeficiente de partición de los colorantes R-40 y RP-4R.

Como es sabido varios factores influye en el proceso de partición de solutos la contribución de la hidrofobicidad del polímero en SABs es uno de esos factores, para una mejor comprensión de la contribución hidrofobica en el proceso de partición, este efecto fue estudiado cambiando el polímero hidrofílico (PEO) por un copolimero tribloco y por un polímero hidrofobico (PPO). Los SABs formados por copolimeros triblocos vienen siendo aplicados en la partición de biomoleculas [27, 28] los copolimeros triblocos poseen en su estructura grupos de poli (óxido de etileno) (-EO-) y poli (oxido de propileno) (-PO-) respectivamente, este tipo de copolimero a partir de una cierta concentración forman agregados moleculares llamadas micelas con un núcleo dominado por -PO- rodeado por una cadena de -EO-. En la Figura 10 se muestra el efecto de la hidrofobicidad sobre “*K*” para el colorante R-40.

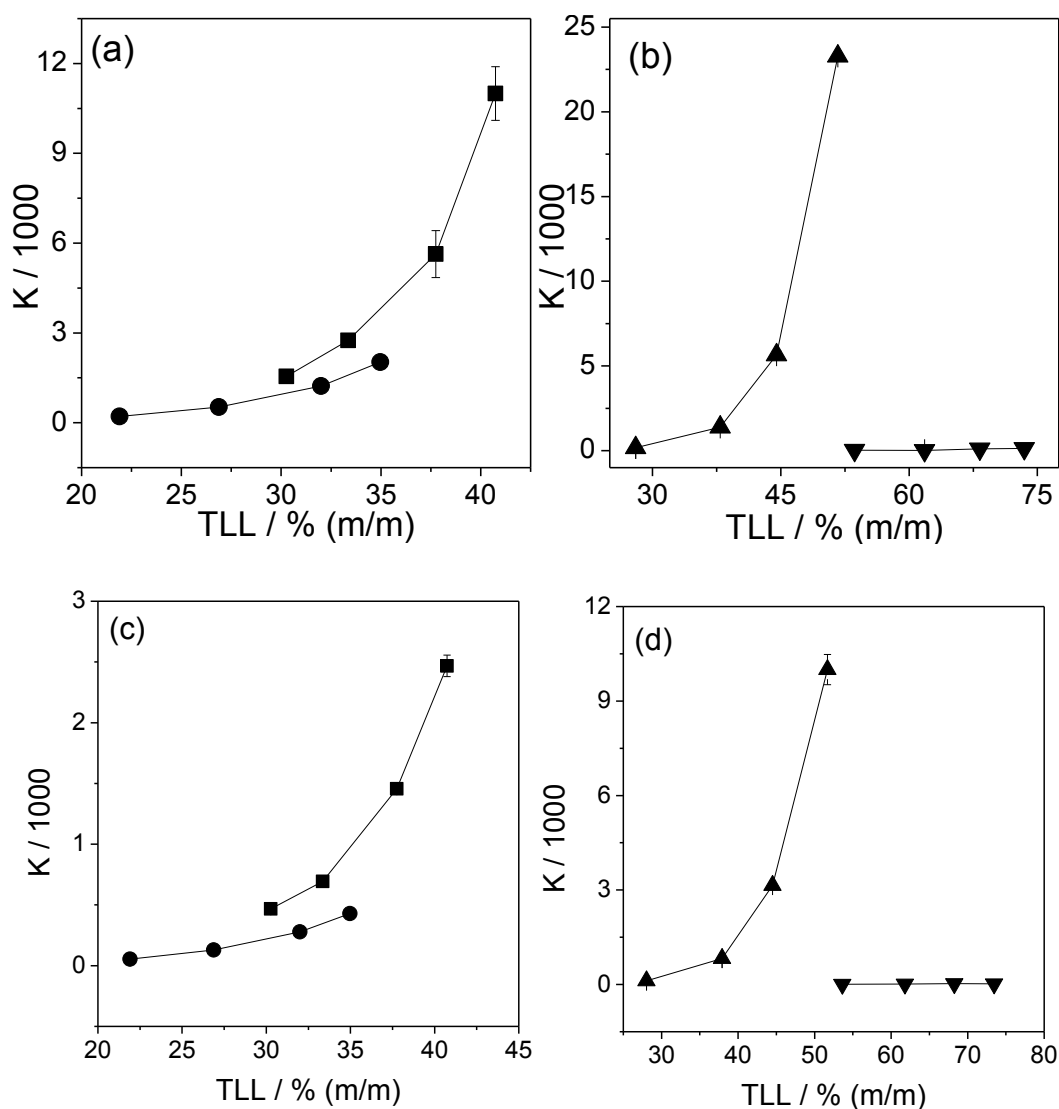


Figura 10. Efecto de la hidrofobicidad sobre K para R-4(a, b) y RP-4R (c, d) en los SAB (■) PEO10000+citrato de sodio +agua, (▲) PEO1500+citrato de sodio +agua, (●) F68+citrato de sodio +agua y (▼) PPO 400+citrato de sodio +agua a 298,15 K

La Figura 10 (a, c) muestra la comparación del copolímero F-68 con PEO 10000, esta comparación es realizada debido a que las masas molares de ambos polímeros son próxima, así se evita enmascarar el efecto hidrofóbico con el efecto de la masa molar, de igual manera para los polímeros PEO1500 y PPO 400. Muéstrase en la Figura 10. (a, c) para ambos colorantes un incremento del valor de “ K ” con el aumento de TLL, para el mismo valor de TLL el SAB formado por el copolímero F68 tiene un valor de “ K ” menor que el sistema formado por PEO10000, este resultado sugiere que la transferencia del colorante para la fase superior es reducida con el aumento de la hidrofobicidad del polímero y que el colorante interactúa más favorablemente con el segmento –EO– que con el núcleo hidrofóbico –PO–, observando este comportamiento

para cada colorante RP-4R tiene valores de K menores en los sistemas formado por F68 y PEO 10000, en la Figura 8. (b, d) el SAB formado de PPO muestra valores bajos de “ K ” (TLL 1 $K= 30.76$, TLL 4 $K= 131.49$ para R-40 y para RP-4R se tiene TLL1 $K= 9.03$, TLL4 $K= 21.17$), este dato confirma que los colorantes interaccionan más favorablemente con el segmento -EO- mostrando así que no hay una interacción hidrofóbica dominando el proceso de partición.

4. Conclusión

El estudio del comportamiento de partición en SABS usando los colorantes Rojo 40 y Rojo Ponceau 4R como sondas moleculares dieron conocimientos experimentales sobre la fuerza motriz del proceso de transferencia de colorantes en sistemas acuosos bifásicos formados por distintos polímeros y sales; se mostró que existe una transferencia preferencial de los colorantes para la fase superior ($K > 1$), además esta transferencia de los colorantes para la fase superior es un proceso espontaneo debido a una contribución entalpica y a una interacción específica entre los colorantes y el polímero presente en la fase superior del SAB. La naturaleza del polímero y la sal no afectaron de una manera notoria el proceso de partición, la mudanza del anión no influencio la interacción del colorante- polímero, se mostró que el aumento de las interacciones hidrofobicas no dominan el proceso de partición. Basados en los valores de los parámetros termodinámicos de transferencia, se llegó a la conclusión que el proceso de transferencia de los colorantes para la fase superior es exotérmico gobernado por la entalpia, estos refuerza la idea que existe un transferencia preferencial para la fase superior debido a las interacciones del colorante con el polímero. La diferencia en las estructuras químicas de los colorantes resalto diferentes comportamientos durante el proceso de partición, en el caso de Rojo 40 el interacciona más favorablemente con los componentes de la fase inferior y el efecto contrario ocurre para RP-4R.

REFERENCIAS

1. Yamjala, K.; Nainar, M.S.; Ramiseti, N.R. *Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review*. Food chemistry, 2016. **192**: p. 813-824.
2. Lelis, C.A.; Hudson, E.A.; Ferreira, G.M.D.; Ferreira, G.M.D. *Binding thermodynamics of synthetic dye Allura Red with bovine serum albumin*. Food chemistry, 2017. **217**: p. 52-58.
3. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
4. El-Sheikh, A.H.; Al-Degs, Y.S.; *Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second order multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices*. Dyes and Pigments, 2013. **97**(2): p. 330-339.
5. Larsen, J.C., Mortensen, A.; Hallas-Møller, T. *Scientific Opinion on the re-evaluation of Allura Red AC (E 129) as a food additive on request from the European Commission*. 2009.
6. Salem, M.A.; Abdel-Halim, S.T.; El-Sawy, A.E.H.M; Zaki, A.B. *Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂*. Chemosphere, 2009. **76**(8): p. 1088-1093.
7. Hsueh, C.-C.; Chen, B.-Y. *Exploring effects of chemical structure on azo dye decolorization characteristics by Pseudomonas luteola*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **154**(1): p. 703-710.
8. Danwittayakul, S.; Jaisai, M.; Dutta, J. *Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**: p. 1-8.
9. Loureiro, D.B.; Braia, M.; Romanini, D.; Tubio, G. *Partitioning of xylanase from Thermomyces lanuginosus in PEG/NaCit aqueous two-phase systems: Structural and functional approach*. Protein Expression and Purification, 2017. **129**: p. 25-30.
10. Sampaio, D.; Mafra, L.I.; Yamamoto C.I.; *Aqueous two-phase (polyethylene glycol plus sodium sulfate) system for caffeine extraction: Equilibrium diagrams and partitioning study*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **98**: p. 86-94.
11. da Silva, N.R.; Ferreira, L.A.; Madeira, P.P.; *Effect of sodium chloride on solute–solvent interactions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulfate two-phase systems*. Journal of Chromatography A, 2015. **1425**: p. 51-61.

12. de Alvarenga, J.M.; Fideles, R.A.; da Silva, M.V. *Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems*. *Fluid Phase Equilibria*, 2015. **391**: p. 1-8.
13. Hao, L.-S.; Liu, M.N.; Xu, H.M. *Partitioning of dyes, free anthraquinones, and tanshinones in aqueous two-phase systems of cationic/anionic surfactants*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015. **36**(7): p. 1047-1058.
14. Bhatt, D.R.; Maheria, K.C.; Parikh, J. *Enhanced separation of toxic Blue BG dye by cloud point extraction with IL as an additive: Effect of parameters, solubilization isotherm and evaluation of thermodynamics and design parameters*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. **3**(2): p. 1365-1371.
15. Mageste, A.B.; de Lemos, L.R.; Ferreira, G.M.D. *Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine*. *Journal of Chromatography A*, 2009. **1216**(45): p. 7623-7629.
16. Johansson, G.; Joellson, M. *Partial purification of D-glucose-6-phosphate dehydrogenase from bakers' yeast by affinity partitioning using polymer-bound triazine dyes*. *Enzyme and Microbial Technology*, 1985. **7**(12): p. 629-634.
17. de Sousa, R.d.C.S.; dos Reis Coimbra, J.S. *Thermodynamic studies of partitioning behavior of lysozyme and conalbumin in aqueous two-phase systems*. *Journal of Chromatography B*, 2009. **877**(24): p. 2579-2584.
18. da Rocha Patrício, P.; Mageste, A.B.; de Lemos, L.R. *Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+ organic salts+ H₂O and PPO+ organic salts+ H₂O aqueous two-phase systems*. *Fluid Phase Equilibria*, 2011. **305**(1): p. 1-8.
19. Martins, J.P. *Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly (ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007. **53**(1): p. 238-241.
20. da Silva, L.H.M.; Loh, W. *Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas*. *Química Nova*, 2006. **29**(6): p. 1345.
21. da Silva, J.S.; Junqueira, H.C.; Ferreira, T.L. *Effect of pH and dye concentration on the n-octanol/water distribution ratio of phenothiazine dyes: a microelectrode voltammetry study*. *Electrochimica Acta*, 2014. **144**: p. 154-160.
22. da Silva, L.H.; Loh, W. *Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly (ethylene oxide) and electrolytes (or dextran)*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(43): p. 10069-10073.

23. Fang, Y.; Al-Assaf, S.; Sakata, M.; Phillips, G.O. *Origin and thermodynamic properties of the instability of synthetic azo colorants in gum arabic solutions*. Journal of agricultural and food chemistry, 2007. **55**(22): p. 9274-9282.
24. Mehta, S.; Chaudhary, S.; Bhasin, K. *Spectral characterization and colloidal properties of 1-hexadecylpyridinium chloride in aqueous binary mixtures of different glycols*. Journal of colloid and interface science, 2009. **333**(2): p. 646-654.
25. Johansson, H.-O.; Karlström, G.; Tjerneld, F. *Driving forces for phase separation and partitioning in aqueous two-phase systems*. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1998. **711**(1): p. 3-17.
26. Flory, P.J. *Thermodynamics of high polymer solutions*. The Journal of chemical physics, 1942. **10**(1): p. 51-61.
27. Mageste, A.B.; Senra, T.D.A.; da Silva, M.C.H. *Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts*. Separation and purification technology, 2012. **98**: p. 69-77.
28. Kronberg, B. *The hydrophobic effect*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2016. **22**: p. 14-22.