

**KELLY ROBERTA FRANCISCO**

***ESTUDO DAS FORÇAS MOTRIZES QUE REGEM A PARTIÇÃO DOS  
COMPLEXOS  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  E  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$  EM SAB'S FORMADOS  
POR POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E SULFATOS***

Tese 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  
2006

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

F818e

Francisco, Kelly Roberta, 1981-

Estudo das forças motrizes que regem a partição dos 2006 complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  e  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  em SAB's formados por poli(óxido de etileno) e sulfatos / Kelly Roberta Francisco. – Viçosa : UFV, 2006. xiv, 56f. : il. ; 29cm.

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

Inclui bibliografia.

1. Sistemas aquosos bifásicos. 2. Composto complexos. 3. Força motriz. 4. Macromoléculas - Efeito da temperatura. I. Universidade Federal de Viçosa. II.Título.

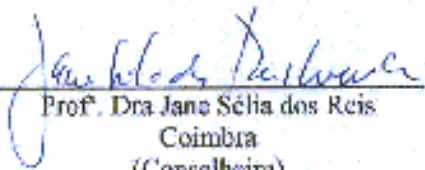


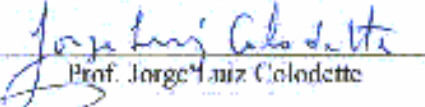

CDD 22.ed. 541.3

**KELLY ROBERTA FRANCISCO**

***ESTUDO DAS FORÇAS MOTRIZES QUE REGEM A PARTIÇÃO DOS  
COMPLEXOS  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  E  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$  EM SAB'S FORMADOS  
POR POLI(ÓXIDO DE ETILENO) E SULFATOS***

Tese 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: 24 de fevereiro de 2006.

 Prof. Dra Jane Sélia dos Reis Coimbra (Conselheira)	 Prof. Luís António Mirim (Conselheiro)
 Prof. Marcelo Matos Santoro	 Prof. Jorge Luiz Colodette
 Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva (Orientador)	

*A Deus, e aos meus pais Geraldo e Cristina  
dedico este trabalho.  
Sonhos se tornam realidade.*

## **AGRADECIMENTOS**

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Luis Henrique Mendes da Silva pela oportunidade, orientação, ensino, amizade, paciência, apoio e conselhos.

À professora Maria do Carmo Hespanhol da Silva pela ajuda, esclarecimentos e sugestões.

Aos professores do Departamento de Química, em especial ao professor Paulo Gontijo Veloso de Almeida pelo carinho, amizade e por torcer sempre pelo meu sucesso.

Aos amigos do laboratório de Físico-Química, em especial ao Marcus, Roney, Anderson e Abiney pela amizade, simpatia e disponibilidade em me ajudar em todas as situações. Aos amigos do DTA, em especial Rosana, Regina e Edwin pelas conversas agradáveis e apoio.

Aos queridos amigos do DEQ Marisa e Márcio, que sempre facilitaram meu trabalho e pelos conselhos.

Ao Felipe e a Júnia pela amizade e por terem me ajudado a corrigir o texto escrito em inglês.

Aos amigos da turma de 99 pelo companheirismo e por tornar Viçosa um local mais agradável de se viver.

A Tatiane e a Josie pela amizade, fundamental pra eu prosseguir, e os conselhos tão acertados em todos os momentos.

Aos meus pais, Geraldo e Cristina, aos meus irmãos Keyla, João Batista e Joelton e ao Fagner, razão de todo o meu esforço, perseverança e dedicação, essenciais à minha vida e estímulo para que eu continue fazendo sempre o melhor que posso.

A Deus por tudo que sou, tenho e realizo.

## **BIOGRAFIA**

KELLY ROBERTA FRANCISCO, filha de Geraldo dos Santos Francisco e Cristina Aparecida Bento dos Santos, nasceu no dia 30 de abril de 1981, na cidade de Ubá, Minas Gerais.

Em abril de 1999, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Licenciatura e Bacharelado em janeiro de 2004.

Em março de 2004, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em fevereiro de 2006.

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>x</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xiii</b>
<b>Capítulo 1: Sistema aquoso bifásico: fundamentos e aplicação à extração de íons.....</b>	<b>1</b>
Resumo.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (SAB's).....	4
3. APLICAÇÃO DOS SAB's À PARTIÇÃO DE ÍONS.....	7
4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A PARTIÇÃO DE SOLUTOS EM SAB's.....	11
4.1. Modelos que explicam o comportamento de partição em SAB's.....	12
4.1.1 Modelo Proposto por Rogers e colaboradores.....	13
4.1.2 Modelo Proposto por Haynes e colaboradores.....	16
4.2. Introdução à Termodinâmica de Partição.....	19
5. CONCLUSÃO.....	22
REFERÊNCIAS.....	23
<b>Capítulo 2: The effect of central atom on the partitioning of <math>[M(CN)_5NO]^{x-}</math> complexes in aqueous two phase system compound of PEO and sulfate salts.....</b>	<b>27</b>
Abstract.....	27

1. INTRODUCTION. ....	28
2. EXPERIMENTAL. ....	29
2.1 Chemicals.....	29
2.2 Determination of phase diagrams.....	30
2.3 Preparation of aqueous two phase systems.....	30
2.4 Determination of complexes partitioning coefficient (K).....	31
2.5 Determination $\nu(\text{Cr-NO})$ of complex $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in aqueous solutions.....	31
2.6 Determination of thermodynamic parameters associated with the complexes partitioning.....	32
3. RESULTS AND DISCUSSION .....	33
3.1 Characterization of PEO-sulphate salt ATPS.....	3
3.2. Complexes partitioning studies.....	35
3.2.1 The influence of central metal.....	36
3.2.2. The effect of temperature on the $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{\text{x-}}$ partitioning behavior.....	41
3.2.3. The effect of electrolyte.....	52
4. CONCLUSION. ....	53
REFERENCES. ....	54

## INDICE DE FIGURAS

### Capítulo 1: Sistema aquoso bifásico: fundamentos e aplicação à extração de íons

- Figura 1: Diagrama esquemático da preparação de um sistema aquoso bifásico constituído de uma mistura de soluções polimérica e salina..... 2
- Figura 2: Procedimento de obtenção de um sistema aquoso bifásico constituído de polímero e sal e seus parâmetros termodinâmicos para um ponto de mistura do sistema Poli(óxido de etileno)  $4000 \text{ g mol}^{-1} + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{água}$ , à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,1$  e  $1 \text{ atm}$ ..... 5
- Figura 3: Representação esquemática de um diagrama de fases retangular para um SAB formado por um polímero, um sal e água..... 5
- Figura 4: Comportamento de partição do ânion complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  em função de CLA em SAB's formados por PEO  $3350 \text{ g mol}^{-1}$  e diferentes sulfatos: (!)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; (,)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (7)  $\text{MgSO}_4$ ..... 9
- Figura 5: Frequência de estiramento do grupo NO do ânion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  em função da concentração de PEO em solução aquosa: (!) PEO3350; (,) PEO 10000; (7) PEO35000..... 10
- Figura 6: Razão de distribuição do íon pertectanato em função de  $\Delta_{\text{hid}}G$  da solução estoque do sal formador dos SAB's: PEO  $2000 \text{ g mol}^{-1}$  solução estoque 40% em massa..... 14
- Figura 7: Comportamento de partição de três ânions caotrópicos em função de suas energias livre de hidratação em três diferentes SAB's formados por

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PEO 2000 g mol <sup>-1</sup> .....	15
Figura 8: Razão de distribuição em função da energia livre de Gibbs de hidratação dos íons metálicos à 25°C.....	15
<b>Capítulo 2:</b> The effect of central atom on the partitioning of [M(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>x-</sup> complexes in aqueous two phase system compound of PEO and sulfate salts.	
Figure 1: Phase equilibrium of ATPS formed by PEO 4000 g mol <sup>-1</sup> and zinc sulphate at 298 K.....	34
Figure 2: Dependence of partitioning coefficient vs. TLL in PEO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O systems at 298 K for complexes pentacyanonitrosilmetallate. ! [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> ; , [Cr(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>3-</sup> .....	36
Figure 3: Dependence of partitioning coefficient vs. TLL in PEO/Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O systems at 298 K for complexes pentacyanonitrosilmetallate. ! [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> ; , [Cr(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>3-</sup> .....	37
Figure 4: Dependence of partitioning coefficient vs. TLL in PEO/ZnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O systems at 298 K for complexes pentacyanonitrosilmetallate. ! [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> ; , [Cr(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>3-</sup> .....	37
Figure 5: Dependence of Δ <sub>tr</sub> G° versus TLL for complexes in PEO/Sulphates/H <sub>2</sub> O systems at 298 K. ! [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> ; , [Cr(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>3-</sup> ...	38
Figure 6: Dependence of partitioning coefficient versus TLL of complexes in PEO/Sulphate/H <sub>2</sub> O systems at 298 K. ! [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> ; Δ [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> .....	41
Figure 7: lnK <sub>c</sub> versus 1/T for the complex [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup> in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PEO/H <sub>2</sub> O systems. TLL: ! 30; , 33; 7 36; B 39; Δ 42.....	42
Figure 8: lnK <sub>c</sub> versus 1/T for the complex [Cr(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>3-</sup> in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PEO/H <sub>2</sub> O systems. TLL: ! 30; , 33; 7 36; B 39; Δ 42.....	42

Figure 9: Enthalpy of transfer versus TLL of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ complex in PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ATPS. ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.....	43
Figure 10: Enthalpy of transfer versus TLL of $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ complex in PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ATPS. ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.....	44
Figure 11: $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ versus $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ complex in PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ systems. ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.....	45
Figure 12: $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ versus $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ of $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ complex in PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ systems. ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.....	45

## INDICE DE TABELAS

**Capítulo 1:** Sistema aquoso bifásico: fundamentos e aplicação à extração de íons.

Tabela 1: Exemplos de solutos extraídos em sistemas aquosos bifásicos..... 3

Tabela 2: Partição de íons metálicos em SAB's formados por PEO-2000 e seu respectivo sal utilizando cossolutos à 298K e 1 atm..... 8

**Capítulo 2:** The effect of central atom on the partitioning of  $[M(CN)_5NO]^{x-}$  complexes in aqueous two phase system compound of PEO and sulfate salts.

Table 1: Composition of aqueous solutions of  $K_3[Cr(CN)_5NO]$  (1% mass) and  $\nu(Cr-NO)$  analyzed in IR ..... 32

Table 2: Thermodynamic parameters of  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  complex in PEO 4000/ $Li_2SO_4/H_2O$  systems..... 46

Table 3: Thermodynamic parameters of  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  complex in PEO 4000/ $Na_2SO_4/H_2O$  systems..... 47

Table 4: Thermodynamic parameters of  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  complex in PEO 4000/ $ZnSO_4/H_2O$  systems..... 48

Table 5: Thermodynamic parameters of  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $Li_2SO_4/H_2O$  systems..... 49

Table 6: Thermodynamic parameters of  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $Na_2SO_4/H_2O$  systems..... 50

Table 7: Thermodynamic parameters of  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $ZnSO_4/H_2O$  systems..... 51

## RESUMO

FRANCISCO, Kelly Roberta, M.S, Universidade Federal de Viçosa, fevereiro 2006. **Estudo das forças motrizes que regem a partição dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  e  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  em SAB's formados por poli(óxido de etileno) e sulfatos.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Conselheiros: José Roberto da Silveira Maia, Jane Sélia dos Reis Coimbra e Luís Antônio Minim.

Neste trabalho apresentou-se uma análise do estado da arte na área de partição de íons em sistemas aquosos bifásicos (SAB's), expondo alguns modelos que explicam a distribuição desses solutos nas fases. Em um segundo estudo, foram obtidos dados de equilíbrio termodinâmico para SAB's formados por poli(óxido de etileno) de massa molar média  $4000 \text{ g mol}^{-1}$  (PEO 4000) e sulfato de zinco a 298 K. Também foram determinados os coeficientes de partição  $K$ , que é definido como sendo a razão de concentração do soluto na fase superior pela inferior, e os parâmetros termodinâmicos de transferência ( $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ,  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  e  $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ ) dos íons complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  em SAB's formados por PEO 4000 e sais de sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ), em quatro temperaturas (278, 298, 308 e 318)K. O coeficiente de partição para ambos os complexos é fortemente dependente da natureza do eletrólito formador dos SAB's, sendo que a transferência do complexo de ferro da fase inferior para a fase superior segue a ordem  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{ZnSO}_4$ , enquanto que a ordem para o complexo de cromo é  $\text{ZnSO}_4 \gg \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nos SAB's formados por sulfatos de lítio e de sódio  $K_{\text{Fe}}/K_{\text{Cr}} \gg 1$ , enquanto que nos sistemas formados por sulfato de zinco ambos os complexos obtiveram valores  $K$  de mesma magnitude. Também foram determinados os valores das grandezas termodinâmicas para o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em SAB's formados por sulfatos de sódio e lítio. A transferência dos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  é espontânea e de natureza entálpica, sendo que para o  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  atribuiu-se o alto valor de  $K$  às interações específicas que ocorrem entre o ânion e o polímero, sugeridas pela variação da frequência de estiramento da ligação Fe-NO em soluções aquosas poliméricas. Entretanto, nenhuma variação na frequência de

estiramento da ligação Cr-NO foi verificada, sugerindo uma fraca interação entre o polímero e o ânion complexo  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  nos SAB's estudados, indicando que a distribuição desse ânion é governada por forças de natureza entrópica.

## ABSTRACT

FRANCISCO, Kelly Roberta, M.S, Universidade Federal de Viçosa, February 2006. **Study of driving forces partitioning behavior  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  complexes in Poli(ethylene oxide) and sulphates ATPS.** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Committee Members: José Roberto da Silveira Maia, Jane Sélia dos Reis Coimbra and Luís Antônio Minim.

In this dissertation a critical analysis in the area of partitioning ions in aqueous two phase systems (ATPS) was done, exposing some models that explain the distribution of those molecules in the phases. In a second study, data of phase diagram formed by poly (ethylene oxide) of molar mass  $4000 \text{ g mol}^{-1}$  (PEO 4000) and sulphate zinc at 298 K was obtained. It was also determined the partitioning coefficient  $K$ , that is defined as being the ratio of concentration of the complex in the top and bottom phases, and the thermodynamic parameters of transfer ( $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ,  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  and  $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ ) of the complex anions  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  in PEO 4000 and sulphate salts ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) ATPS, in four temperatures (278, 298, 308 and 318)K. Partitioning coefficients for both complexes are strongly dependent of ATPS' electrolyte nature. Iron complex transfer from bottom to top phase follows the order  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{ZnSO}_4$ , while the chromium complex follows the order  $\text{ZnSO}_4 \gg \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ . In lithium and sodium sulphates ATPS,  $K_{\text{Fe}}/K_{\text{Cr}} \gg 1$ , while in zinc sulphate ATPS, two complexes have obtained similar values of  $K$ . Values of thermodynamic parameters were also determined for the complex  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  in ATPS composed by sodium and lithium sulphates. The transfer of complexes  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  is spontaneous and driven by enthalpic forces, and for  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  high value of partitioning coefficient was attributed to the specific interactions that happen between the anion and polymer, suggested by the variation of stretching frequency of bond Fe-NO in polymeric solutions. However, no variation in stretching frequency of bond Cr-NO was verified, suggesting a weak interaction between the polymer and the complex anion

$[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ , indicating that the distribution of this anion in ATPS is governed by forces of entropic nature.

## Capítulo 1

### Sistema Aquoso Bifásico: fundamentos e aplicação à extração de íons

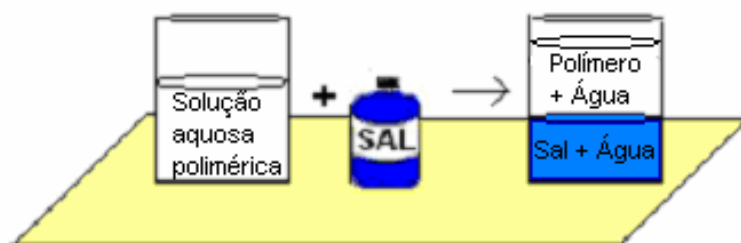
#### Resumo

Neste capítulo são analisados estudos que envolvem a partição de íons em sistemas aquosos bifásicos (SAB's). Os SAB's podem ser formados por polímeros e sais, assim é importante entender como os constituintes desses sistemas influenciam na partição dos solutos, em um caso específico, como o sal formador dos sistemas aquosos bifásicos interfere no comportamento de partição de ânions complexos. Os trabalhos encontrados na literatura mostram que a partição de solutos depende tanto de características relacionadas aos sistemas quanto daquelas referentes aos componentes particionados. Nesses estudos, a forma como os solutos se comportam é fundamentada no coeficiente de distribuição ( $D_M$ ) do íon. Dessa forma, alguns modelos são descritos na literatura objetivando explicar o comportamento de partição de íons em SAB's, onde se torna conveniente entender as forças motrizes que regem a partição dessas partículas. Nesse contexto, uma avaliação das variáveis termodinâmicas de transferência desses íons assume um papel relevante na elucidação do comportamento de partição dos mesmos nos sistemas aquosos bifásicos.

Palavras-chave: Sistema aquoso bifásico, íons, termodinâmica de partição.

## 1. INTRODUÇÃO

Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB's) são formados por três diferentes componentes químicos, sendo pelo menos um deles de natureza macromolecular, em que duas fases líquidas aquosas estão em equilíbrio termodinâmico. A figura 1 representa o preparo de um sistema aquoso bifásico formado por polímero/sal/água.



**Figura 1:** Diagrama esquemático da preparação de um sistema aquoso bifásico constituído de uma mistura de soluções aquosas polimérica e salina.

É conhecido na literatura que SAB's são adequados à separação e purificação de substâncias de origem biológica, sendo utilizados na determinação de propriedades hidrofóbicas de membranas celulares, na bioconversão extrativa de biocompostos, na separação e purificação de proteínas, enzimas, hormônios, organelas e células, dentre outros<sup>1, 28</sup>.

Entretanto, ainda são poucos os estudos que utilizam tal técnica na extração de íons sendo, no entanto, sistemas de partição de cátion e ânions bastante promissores<sup>2, 3, 4</sup>. Os primeiros trabalhos apresentados sobre extração de íons datam da década de 80, embora já se tenham estudos sobre a aplicabilidade de SAB's a biopartículas desde de 1954, onde Per-Åke Albertsson extraiu e concentrou pela primeira vez vírus, ácidos nucleicos e proteínas<sup>5</sup>.

Do ponto de vista ambiental, os SAB's têm grande vantagem em relação à extração líquido-líquido solvente orgânico/água, pois seus constituintes não são tóxicos, não inflamáveis, comercialmente acessíveis e de baixo custo<sup>6</sup>.

Além disso, os SAB's, devido às suas próprias características, são apropriados à extração de íons metálicos em ambientes de elevada força iônica. Com esta finalidade, os SAB's mais usados são aqueles formados a partir da mistura de poli(óxido de etileno) (PEO), sal e água, em razão do grande potencial de separação. A tabela 1 mostra diversos solutos bem como os sistemas aquosos bifásicos utilizados na extração dos mesmos.

**Tabela 1:** Exemplos de solutos extraídos em sistemas aquosos bifásicos

Sistema Aquoso Bifásico		Aplicação
Polímero	Polímero ou Sal	Soluto
PEO <sup>a</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Th <sup>+4</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup> , Pu <sup>+4</sup> , Am <sup>+3</sup> 10
PEO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cm <sup>+3</sup> , Bk <sup>+3</sup> , Cf <sup>+3</sup> , Es <sup>+3</sup> 10
PEO	NaOH	Ba <sup>+2</sup> , Cs <sup>+</sup> , Sr <sup>+2</sup> , Rb <sup>+</sup> 10
PEO	NH <sub>4</sub> SCN	Fe <sup>+3</sup> , Co <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , In <sup>+3</sup> 10
PEO	Dextrana	Pululanase 11
PEO	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Caseína 12
HM-EOPO <sup>b</sup>	EO <sub>50</sub> PO <sub>50</sub> <sup>c</sup>	Lisozima, ABS 13
PEO	Fosfato de potássio	α-glucosidase 14

<sup>a</sup> Poli (óxido de etileno)

<sup>b</sup> Copolímero linear de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) hidrofobicamente modificado por grupos mirísticos (C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>).

<sup>c</sup> Copolímero bloco com 50 unidades de óxido de etileno (EO) e 50 unidades de óxido de propileno (PO)

Na literatura, encontramos que apenas o ânion pertecnato (TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>) é extraído quantitativamente para a fase superior<sup>7</sup>, em contraste com os demais íons metálicos que ficam preferencialmente na fase rica em sal, caso nenhum agente complexante seja adicionado<sup>8, 17, 18, 26, 27</sup>.

Recentemente foi descoberto que, além do íon TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, o ânion pentacianonitrosilferrato, [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup>, também concentra-se na fase superior

dos SAB's constituídos por polímero e sal, e que o sal formador deste sistema bifásico influencia fortemente o comportamento de partição do mesmo<sup>9</sup>.

Assim, devido ao grande potencial extrativo de íons, é fundamental conhecer e entender o papel que cada constituinte formador dos SAB's desempenham no comportamento de partição destas espécies químicas carregadas. Por isso é importante dispor de modelos que expliquem as forças motrizes que regem tais fenômenos.

Dessa forma, este capítulo visa oferecer uma revisão de diversos trabalhos publicados sobre a partição de íons em sistemas aquosos bifásicos, bem como os modelos mais aceitos no esclarecimento dos fenômenos de transferência de moléculas e os parâmetros termodinâmicos que regem a partição desses solutos nesses sistemas.

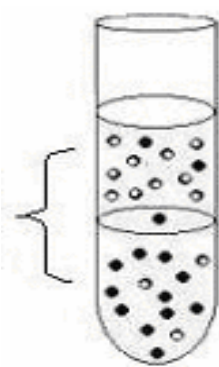
## **2. SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS (SAB's)**

Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB's) são formados espontaneamente pela mistura de duas soluções aquosas de polímeros quimicamente distintos ou uma solução aquosa de polímero e outra de sal, e estando este sistema em certas condições termodinâmicas específicas, ou seja, em determinadas concentrações, temperaturas e pressões (Figura 2).

A análise química das fases em SAB's formados por polímero e sal nos mostra que o polímero se concentra na fase superior, enquanto a fase inferior é enriquecida com o sal, sendo a água o componente majoritário em cada fase (Figura 2). Dessa análise podemos inferir que o polímero e o sal organizam-se no sistema de forma a minimizar a interação polímero-sal.

### Composição Global

PEO	11,44% (m/m)
SAL	8,70% (m/m)
ÁGUA	79,86% (m/m)



### Composição da Fase Superior

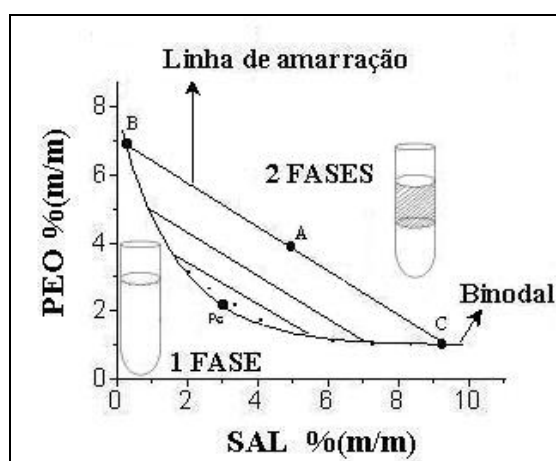
PEO	21,94% (m/m)
SAL	4,92% (m/m)
ÁGUA	73,14% (m/m)

### Composição da Fase Inferior

PEO	4,03% (m/m)
SAL	12,80% (m/m)
ÁGUA	83,17% (m/m)

**Figura 2:** Procedimento de obtenção de um sistema aquoso bifásico constituído de polímero e sal e seus parâmetros termodinâmicos para um ponto de mistura do sistema Poli(óxido de etileno)  $4000 \text{ g mol}^{-1} + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{água}$ , à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,1$  e  $1 \text{ atm}$ .<sup>44</sup>

A descrição termodinâmica das fases em equilíbrio é importante porque é a base para a interpretação de dados, permitindo assim prever a composição das fases em que não se têm dados experimentais. As composições dos sistemas aquosos bifásicos podem ser convenientemente representadas em um diagrama de fase retangular (Figura 3).



**Figura 3:** Representação esquemática de um diagrama de fases retangular para um SAB formado por um polímero, um sal e água.

Na figura 3, os eixos representam as composições em porcentagem de massa de dois componentes formadores dos SAB's. A curva que separa a região bifásica da região de miscibilidade total é chamada de curva binodal. Os sistemas

cuja composição global é representada por pontos acima desta curva originam duas fases, enquanto que os pontos abaixo desta, formam uma mistura homogênea. A posição da binodal varia de acordo com o tipo e massa molar do polímero, natureza do sal, pH do meio e temperatura<sup>1</sup>. Para obtenção da linha binodal, em geral, utiliza-se à técnica de titulação turbidimétrica e posteriormente a análise das composições das fases<sup>1</sup>.

Supondo que o ponto A (composição global) represente a composição de soluções aquosas contendo PEO e o sal, após o equilíbrio termodinâmico ter sido atingido, as composições das fases resultantes serão representadas pelos pontos B (fase superior) e C (fase inferior). A reta que liga os pontos ABC é denominada linha de amarração. A composição em água de cada uma das fases é complementar à soma dos valores percentuais das composições do sal e do polímero. Todas as misturas com composições globais presentes em uma mesma linha de amarração fornecerão fases inferiores com propriedades termodinâmicas intensivas idênticas, entretanto com propriedades extensivas distintas. O mesmo se aplica às fases superiores.

O ponto Pc é denominado ponto crítico. Neste ponto, as composições e os volumes das duas fases são teoricamente iguais, sendo, portanto indistinguíveis as fases.

Um importante parâmetro termodinâmico relacionado com os sistemas aquosos bifásicos é o comprimento da linha de amarração, CLA. Esta variável expressa a diferença de concentração, entre as duas fases de dois dos componentes formadores dos SAB's e é calculada segundo a equação 1:

$$CLA = [(C_p^s - C_p^i)^2 + (C_s^s - C_s^i)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

onde,  $C_p^s$  e  $C_p^i$  é a concentração do polímero (% massa) na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto  $C_s^s$  e  $C_s^i$  é a concentração do sal (% massa) na fase superior e inferior, respectivamente. Com o aumento do CLA, torna-se maior a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das duas fases, ou seja, maior será o poder extrativo de determinadas partículas nesses sistemas.

### 3. APLICAÇÃO DOS SAB's À PARTIÇÃO DE ÍONS

O primeiro sistema aquoso bifásico data-se de 1896 quando Beijerinck<sup>29,30</sup> observou que ao se misturar soluções aquosas contendo gelatina e agar ou gelatina e amido solúvel, numa dada concentração e temperatura, obtinha-se um sistema constituído de duas fases líquidas, sendo a fase inferior enriquecida com agar (ou amido), enquanto a fase superior predominava a gelatina.

Na década de 50, na literatura científica já se dispunha de muitos dados de SAB's, e em 1954 o pesquisador Per-Åke Albertsson<sup>5</sup>, pela primeira vez, utilizou sistemas aquosos bifásicos para extrair e concentrar biopartículas, o que contribuiu significativamente para que muitos bioativos fossem purificados utilizando esses sistemas posteriormente.

Somente nos anos 80 é que os SAB's passaram a ser utilizados na extração de íons<sup>31</sup>, em substituição a extração líquido-líquido convencional (água/óleo). Atualmente, apesar de vários sistemas aquosos bifásicos serem conhecidos, ainda é intensa a pesquisa no que se refere a novos componentes formadores SAB's, tendo em vista que o comportamento de partição dos íons depende de inúmeros fatores característicos dos sistemas como a natureza química do polímero e eletrólito, a temperatura, o pH, a presença de co-solutos, etc<sup>1</sup>.

Na literatura, os SAB's mais utilizados para extração de cátions e ânions são os compostos por PEO e sal em razão do seu grande potencial de separação<sup>10</sup>, pois geralmente, os coeficientes de distribuição do íon metálico apresentam valores menores em sistemas constituídos por uma mistura de dois polímeros em comparação com aqueles formados por polímero-eletrólito<sup>4</sup>. Nesse contexto, o sal formador do sistema aquoso bifásico desempenha um papel fundamental na partição de íons.

Na maioria dos trabalhos investigados, os íons particionados são metais e é necessária a presença de outros componentes (ex.: ácidos, bases, sais ou extratantes) para que ocorra extração quantitativa dessas partículas para a fase superior. Em geral, usa-se complexantes orgânicos com grupos funcionais

aromáticos ou sulfônicos, para a pré-concentração de metais alcalinos, alcalinos terrosos e actinídeos, enquanto para os metais de transição utiliza-se extratantes inorgânicos ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) que formam complexos aniônicos com os íons metálicos<sup>4</sup>. A tabela 2 apresenta uma lista de extratantes utilizados no estudo da partição de diversos íons metálicos em SAB's.

**Tabela 2:** Partição de íons metálicos em SAB's formados por PEO-2000 e seu respectivo sal utilizando cosolutos a 298 K e 1 atm<sup>10</sup>.

SAB's	Conc. Ácido ou base	Sal adicional	Extratante	Íon	D
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 4.0		Arsenaso III	Eu <sup>+3</sup>	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 4.0		Arsenaso III	Am <sup>+3</sup>	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 4.0		Arsenaso III	Bk <sup>+3</sup>	>200
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			AC <sup>a</sup>	Pu <sup>+4</sup>	280
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			AX <sup>b</sup>	Th <sup>+4</sup>	510
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Arsenaso III	UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	710
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			AX	Cm <sup>+3</sup>	48
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			AX	Cf <sup>+3</sup>	70
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			AC	Es <sup>+3</sup>	130
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			AC	Np <sup>+5</sup>	2.0
NaOH		NaNO <sub>3</sub>	18-crown-6	Rb <sup>+</sup>	3.1
NaOH		NaNO <sub>3</sub>	18-crown-6	Cs <sup>+</sup>	1.6
NaOH		NaNO <sub>3</sub>	18-crown-6	Na <sup>+</sup>	0.31
NaOH		NaNO <sub>3</sub>	18-crown-6	Sr <sup>+2</sup>	1.7
NaOH		NaNO <sub>3</sub>	18-crown-6	Ba <sup>+2</sup>	7.4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.96M NH <sub>4</sub> SCN		Cu <sup>+2</sup>	1000
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 2.5		SNR <sup>c</sup>	Fe <sup>+3</sup>	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.96M NH <sub>4</sub> SCN		Zn <sup>+2</sup>	320
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.96M NH <sub>4</sub> SCN		Ga <sup>+3</sup>	25
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.96M NH <sub>4</sub> SCN		Mo <sup>+5</sup>	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.96M NH <sub>4</sub> SCN		In <sup>+3</sup>	650
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35M NH <sub>4</sub> I		Cu <sup>+</sup>	60
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35M NH <sub>4</sub> I		Cd <sup>+2</sup>	32
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5M NH <sub>4</sub> I		In <sup>+3</sup>	160
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35M NH <sub>4</sub> I		Sb <sup>+3</sup>	16
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35M NH <sub>4</sub> I		Ti <sup>+3</sup>	130
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35M NH <sub>4</sub> I		Bi <sup>+3</sup>	100
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0M NH <sub>4</sub> I		Co <sup>+2</sup>	320

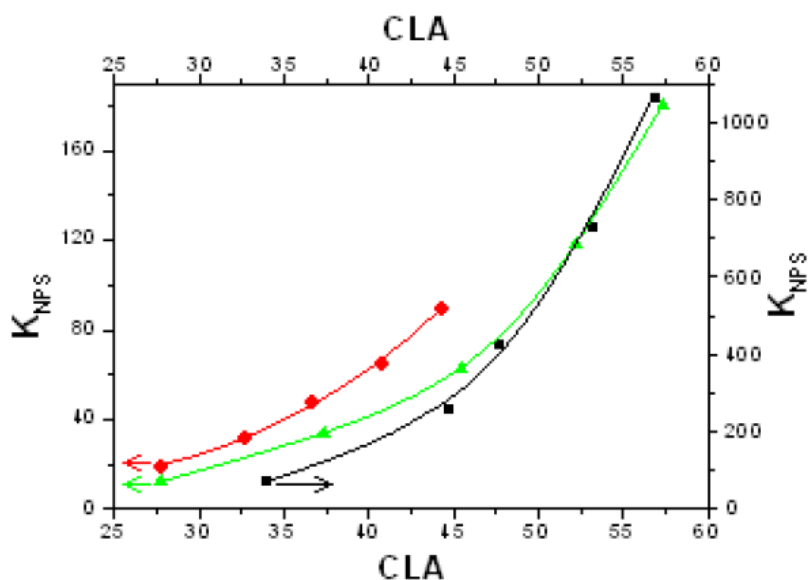
<sup>a</sup> alizarina complexona; <sup>b</sup> alaranjado de Xilenol; <sup>c</sup> sal de nitroso R; <sup>d</sup> fosfotungstênio de potássio.

Outros estudos mostram que o ânion pertectanato,  $\text{TcO}_4^-$ , tem uma extensiva faixa de valores de coeficiente de distribuição ( $10^{-3} < D_{\text{TcO}_4^-} < 4000$ ) sem a adição de outras substâncias<sup>7, 15, 16, 19</sup>. O eletrólito formador das fases

influencia o comportamento de partição do pertecnato, sendo menor o efeito causado pela espécie positiva<sup>20-23</sup>.

Roger e colaboradores<sup>24</sup> verificaram uma relação linear entre a energia livre de hidratação do cátion ou do ânion formador dos SAB's e os valores de  $D_{TcO_4^-}$ , além de uma relação linear entre a energia livre de Gibbs de hidratação total associada à solução esteque do eletrólito ( $\Delta_{hid}G_{cátion} + \Delta_{hid}G_{ânion}$ ) e o coeficiente de distribuição do pertecnato. Assim, a dependência do coeficiente de distribuição do ânion com parâmetros termodinâmicos de solvatação é interessante, pois fornece uma forma simples de prever a distribuição do  $TcO_4^-$  em diversos SAB's.

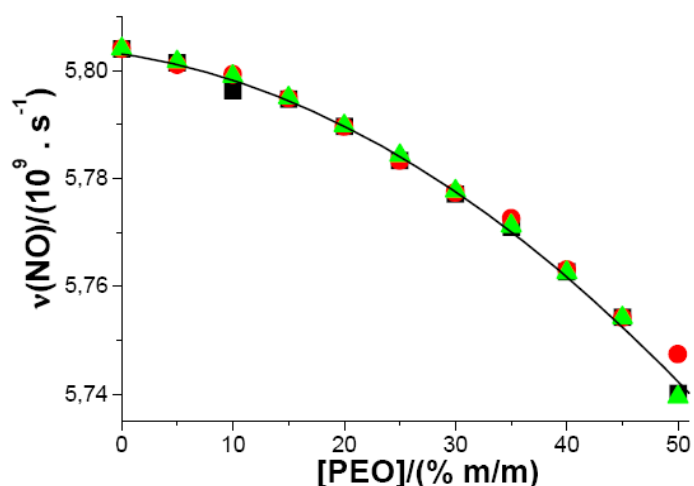
Estudos recentes mostram que o ânion nitroprussiato,  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ , tem comportamento de partição similar ao do íon pertecnato e que o cátion do sal formador do sistema aquoso bifásico influencia significativamente a partição desse ânion complexo<sup>3</sup>. A figura 4 exemplifica o comportamento de partição do ânion complexo em SAB's constituídos de diferentes sais.



**Figura 4:** Comportamento de partição do ânion complexo  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  em função de CLA em SAB's formados por PEO 3350 g mol<sup>-1</sup> e diferentes sulfatos: (!) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (.) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (7) MgSO<sub>4</sub>.<sup>3</sup>

Os resultados apresentados na figura 4 mostram que o ânion nitroprussiato possui uma forte tendência em se transferir para a fase rica em polímero. Também fica evidente o efeito do cátion do sal formador dos SAB's sobre o coeficiente de partição do ânion, sendo que para um mesmo valor de CLA verifica-se a seguinte ordem crescente:  $\text{MgSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Li}_2\text{SO}_4$ . Da Silva e colaboradores concluíram que a influência da natureza química das fases inferiores sobre a partição do íon NPS é devido à contribuição da auto-energia de cada fase para o processo de transferência<sup>3</sup>.

Os pesquisadores também estudaram espectros vibracionais do complexo, figura 5, onde mostraram que o grupo nitrosil do NPS é sensível às espécies químicas presentes em sua camada de solvatação<sup>25</sup>.



**Figura 5:** Frequência de estiramento do grupo NO do ânion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  em função da concentração de PEO em solução aquosa: (!) PEO3350; (.) PEO 10000; (7) PEO35000. <sup>3</sup>

É importante destacar que a massa molar do polímero não afeta  $\Delta v$  em função da concentração de PEO. Dessa forma, da Silva e colaboradores concluíram que o comportamento de partição do  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , é devido principalmente, a uma interação específica estabelecida entre os monômeros do polímero e o ânion nitroprussiato<sup>9</sup>.

Assim, concluímos que a natureza química do sal formador dos SAB's interfere na partição de íons metálicos, mas os mesmos só apresentam valores elevados de coeficiente de distribuição adicionando extratante aos SAB's. Por

outro lado, os ânions  $\text{TcO}_4^-$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  são quantitativamente extraídos para a fase enriquecida de polímero sem o uso de cosolutos.

#### **4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A PARTIÇÃO DE SOLUTOS EM SAB's**

Atualmente, podem-se identificar três linhas de pesquisas que envolvem SAB's: A primeira trabalha no sentido de produzir novos SAB's e determinar suas propriedades físico-químicas, desenvolvendo modelos termodinâmicos que visam à obtenção teórica de dados de equilíbrio. Isto está vinculado ao fato de se economizar recursos, materiais, tempo, ampliação de escala e recuperação dos constituintes<sup>12</sup>.

A segunda linha de pesquisa busca desenvolver aplicações para os SAB's já conhecidos, seja na partição e/ou extração de novos compostos de interesse, além de compreender a importância da natureza tanto dos solutos quanto dos componentes do sistema sobre o comportamento de partição. Como exemplo temos alguns trabalhos no que se refere à extração de lignina em indústrias de celulose<sup>41</sup>.

A terceira se refere aos estudos que determinam as forças motrizes que levam à formação dos SAB's bem como a partição de solutos. A distribuição de um determinado soluto entre duas fases imiscíveis se dá com a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema a temperatura e pressão constantes, sejam devido a processos entalpicamente e/ou entropicamente dirigidos.

Nesse contexto, muitos modelos têm sido propostos. Em geral são modelos baseados na teoria de Flory-Huggins com equações modificadas<sup>34, 38, 40, 42</sup>, modelos de expansão osmótica do virial fundamentados na teoria de McMillan-Mayer<sup>32</sup> e modelos que correlacionam o coeficiente de partição com parâmetros termodinâmicos de hidratação<sup>24</sup>. Em especial faremos uma abordagem mais densa das contribuições apresentadas por Rogers<sup>24</sup> e Haynes<sup>40</sup>.

#### 4.1 - Modelos que explicam o comportamento de partição em SAB's

Devido ao grande potencial extrativo que os sistemas aquosos bifásicos possuem, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de obter modelos que expliquem os parâmetros que regem a distribuição de espécies químicas entre as fases<sup>32</sup>. Dessa forma, esses modelos servem de ferramentas para prever o comportamento de partição dos solutos e as propriedades termodinâmicas dos SAB's, diminuindo as aplicações fundamentadas numa dinâmica experimental de tentativa e erro e, conseqüentemente, otimizando processos de separação e purificação.

Assim, Gustafsson e colaboradores<sup>33</sup> utilizaram a teoria de Flory-Huggins (FH) correlacionando qualitativamente os dados de equilíbrio com os dados de coeficiente de partição de proteínas em misturas aquosas constituídas de dois polímeros distintos.

Diamond e Hsu<sup>34</sup> usando uma forma linearizada da teoria de FH obtiveram uma expressão semi-empírica para o comportamento de partição de proteína em SAB's formados por dois diferentes polímeros, com ou sem a adição de sal. O coeficiente de partição é função da composição do sistema e o coeficiente angular da reta obtida é associado à massa molecular dos polímeros e da biomolécula e também às interações estabelecidas nas duas fases.

King<sup>35</sup> e Haynes<sup>36</sup> propuseram modelos em que a partição de proteínas em sistemas aquosos polímero/polímero na presença ou ausência de sal era predita utilizando expansão osmótica do virial. Esse modelo foi primeiramente proposto por Edmond e Ogston<sup>37</sup>. Haynes<sup>38</sup> também estudou a distribuição de proteínas em SAB's constituídos de polímero/sal utilizando um modelo conhecido como a teoria da equação integral.

Até meados da década de 90, os modelos restringiam-se a partição de biomoléculas em SAB's. Os trabalhos de Rogers e Bond et. al<sup>24</sup> foram pioneiros ao proporem um modelo para explicar o comportamento de partição de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos. Nesse modelo, o coeficiente de partição é correlacionado com parâmetros termodinâmicos de hidratação das fases.

Asenjo<sup>39</sup> e co-autores desenvolveram um modelo em que o comportamento de partição dessas espécies carregadas é função de variáveis relacionadas aos íons como tamanho, carga e eletronegatividade, e também referente aos componentes formadores dos SAB's

Haynes<sup>40</sup> e colaboradores sugerem um modelo simples de equações analíticas, derivadas da teoria de Flory-Huggins, que identificam as forças motrizes que regem a partição de espécies químicas carregadas ou não, na presença ou ausência de cossolutos e em qualquer classe de sistema aquoso bifásico.

Nesse caminho, os trabalhos de Rogers e o modelo mais geral propostos por Haynes serão discutidos mais detalhadamente, oferecendo assim uma maior compreensão dos fenômenos que regem a partição de solutos em SAB's.

#### 4.1.1 - Modelo Proposto por Rogers e colaboradores

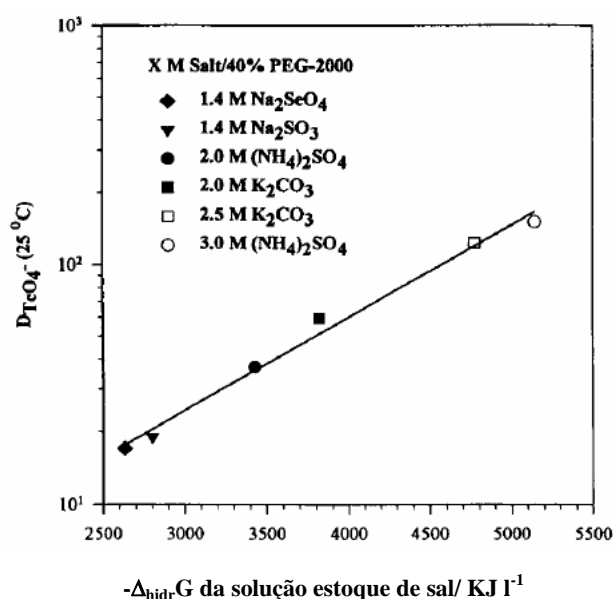
O modelo proposto pelo grupo de Rogers<sup>6, 7, 15, 24, 43</sup> é interessante pois foi o primeiro a descrever o comportamento de partição de espécies químicas carregadas, baseando-se na existência de uma relação linear entre propriedades termodinâmicas de hidratação do sal formador dos SAB's e os valores do coeficiente de distribuição dos íons particionados.

Na referência 6, é discutida uma correlação entre o coeficiente de distribuição de íons metálicos das famílias alcalinos e alcalinos terrosos e o valor de entalpia de hidratação desses cátions, enquanto que as demais citações avaliam a dependência do coeficiente de distribuição (D) com a energia livre de Gibbs de hidratação ( $\Delta_{\text{hid}}G$ ) total associada à solução estoque do sal formador do sistema bifásico ( $\Delta_{\text{hid}}G$  do cátion +  $\Delta_{\text{hid}}G$  do ânion). Esse modelo assume que o comportamento de partição é governado pelas interações que ocorrem entre as moléculas dos solutos e as moléculas de água.

Assim, solutos que orientam as moléculas de água de tal forma que promova um aumento das ligações de hidrogênio, e conseqüentemente, aumente a estrutura de rede das moléculas de água, orientando não somente a primeira

camada de solvatação como também as outras consecutivas, tendem a concentrarem-se na fase rica em sal. Solutos ditos caotrópicos, ou seja, que não estruturam as moléculas de água, concentram-se na fase enriquecida por polímero. Isto porque a fase rica em sal é a que contém as moléculas de água mais estruturadas em SAB's formados por PEO/sal.

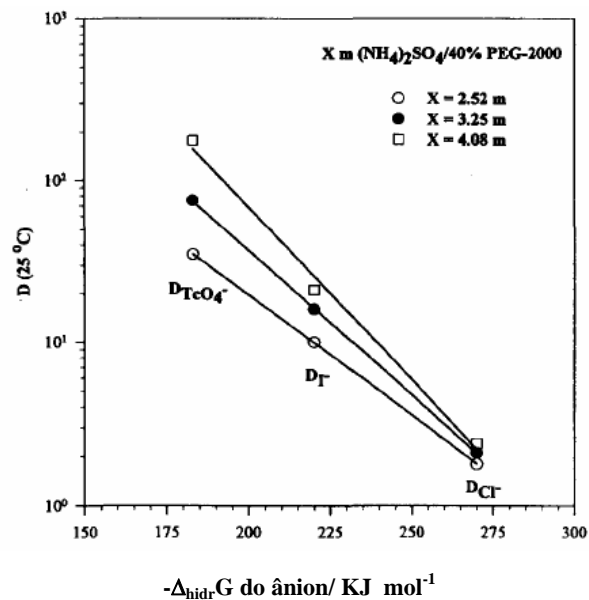
Dessa forma, quanto mais negativo (ou menos positivo) o valor da energia livre de hidratação ( $\Delta_{\text{hid}}G$ ) do sal formador dos SAB's, maior será a distribuição de solutos caotrópicos na fase polimérica. A figura 6 exemplifica tal raciocínio.



**Figura 6:** Razão de distribuição do íon pertectanato em função de  $\Delta_{\text{hid}}G$  da solução estoque do sal formador dos SAB's: PEO 2000 g mol<sup>-1</sup> solução estoque 40% em massa.<sup>24</sup>

A figura 6 mostra que o coeficiente de distribuição do íon TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> aumenta com o aumento absoluto do valor de  $\Delta_{\text{hid}}G$  do sal formador dos SAB's. É interessante notar a relação linear entre  $D_{\text{TcO}_4^-}$  e a energia livre de hidratação.

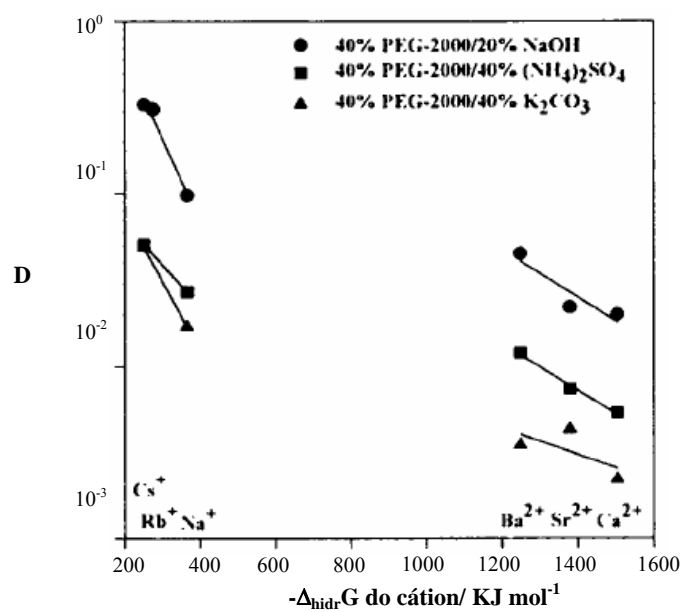
O uso de  $\Delta_{\text{hid}}G$  não se restringe apenas ao sal usado para formar os SAB's, mas também pode prever o comportamento de partição de espécies químicas carregadas umas em relação às outras como mostra a figura 7.



**Figura 7:** Comportamento de partição de três ânions caotrópicos em função de suas energias livre de hidratação em três diferentes SAB's formados por  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{PEG } 2000 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>24</sup>

Nesse modelo afirma-se que quanto menor o valor absoluto da energia livre de Gibbs de hidratação do íon, mais caotrópico é o íon e maior será a sua concentração na fase enriquecida pela macromolécula.

Como ânions afetam mais a estrutura de moléculas de água do que cátions, e geralmente, os cátions não são caotrópicos, a razão de distribuição de metais sem a adição de extratantes é baixa como, observada na figura 8.



**Figura 8:** Razão de distribuição em função da energia livre de Gibbs de hidratação dos íons metálicos à 25°C.<sup>43</sup>

Também se observa uma correlação linear entre  $D_M$  e os valores de  $\Delta_{\text{hid}}G$ . Novamente, a interação mais favorável com as moléculas de água circunvizinhas (refletida pelos maiores valores absolutos de  $\Delta_{\text{hid}}G$ ) apresenta o menor valor de coeficiente de distribuição.

Apesar do modelo se ajustar bem ao comportamento de partição dos íons estudados, Rogers e colaboradores deixam claro que a energia livre de hidratação não é certamente um parâmetro universal para prever a razão de distribuição de solutos, mas é somente uma pequena etapa na verdadeira compreensão dos processos envolvidos.

#### 4.1.2 - Modelo Proposto por Haynes e colaboradores

Haynes e colaboradores<sup>40</sup> propuseram um modelo qualitativo geral para a distribuição de solutos em SAB's que se baseia na teoria de Flory-Huggins, em que um conjunto simples de equações analíticas possibilita a identificação da força motriz responsável pelo comportamento de partição, e que pode ser decomposta em fatores entrópicos e entálpicos.

Este modelo assume diluição infinita das espécies a serem particionadas, ou seja, a presença do soluto não afeta a composição do diagrama de equilíbrio de fases, o que simplifica bastante a análise do comportamento de partição.

A contribuição entrópica para o potencial químico do soluto é facilmente analisada pela equação 2, assumindo que  $\Delta_{\text{mix}}H$  é igual a zero:

$$\ln K_s = \frac{M_s}{\rho} \left( \frac{n^{fs}}{V^{fs}} - \frac{n^{fi}}{V^{fi}} \right) \quad (2)$$

onde  $K_s$  representa o coeficiente de partição do soluto,  $n^{fi}$  e  $n^{fs}$  são o número total de moléculas na fase inferior e superior respectivamente,  $M_s$  é a massa molar do soluto,  $\rho$  é a densidade numérica molecular global do sistema aquoso bifásico,  $V^{fi}$  e  $V^{fs}$  é o volume das fases inferior e superior respectivamente.

Esta simples relação indica que, na ausência dos fatores entálpicos, o comportamento de partição será resultado da diferença entre a fase inferior e superior no número de moléculas por unidade de volume. Nessas condições, o soluto irá se concentrar na fase com a maior densidade numérica de moléculas. Isto porque a entropia de mistura aumenta na proporção do logaritmo natural do número de distinguíveis caminhos em que as partículas podem se arranjar. Na essência, a fase com maior densidade numérica pode acomodar o soluto em mais caminhos, aumentando assim a partição do mesmo para esta fase.

É interessante esclarecer que a densidade numérica das fases é determinada, principalmente, pelas moléculas de água, cuja quantidade de substância é bem maior do que a dos outros componentes formadores das fases.

Em SAB's formados por PEO e sal, temos que a fase inferior que é enriquecida por sal tem a maior densidade numérica. Se a força motriz que rege a partição de solutos nesses sistemas for de natureza entrópica, temos que o soluto se localizará preferencialmente na fase inferior.

É importante destacar que, de acordo com a equação 2, a contribuição entrópica na partição de solutos nesses sistemas não dependerá diretamente da temperatura apenas se não houver mudança significativa na composição das fases e conformação do polímero com a variação deste parâmetro.

Mas, se considerarmos que contribuição entrópica é desprezível, ou seja, que a densidade numérica de moléculas é idêntica nas duas fases, o comportamento de partição de um determinado soluto será governado devido a aspectos entálpicos. A contribuição da entalpia para a partição, segundo o modelo de Haynes é dada pela equação 3:

$$\ln K_S = -\frac{M_S}{RT} \left[ \sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{fs} - \Phi_i^{fi}) W_{iS} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{fs} \Phi_j^{fs} - \Phi_i^{fi} \Phi_j^{fi}) W_{ij} \right] \quad (3)$$

sendo,  $\Phi_i^{fs}$  e  $\Phi_i^{fi}$ , a fração volumétrica do componente "i" na fase superior e inferior, respectivamente. Enquanto que  $W_{iS}$  é o par potencial efetivo, dado pela equação 4:

$$W_{is} = Z \left[ \epsilon_{is} - \frac{1}{2} (\epsilon_{ii} + \epsilon_{ss}) \right] \quad (4)$$

onde  $Z$  é o número total de pares potenciais estabelecidos pelo componente  $i$  ou  $s$  com o meio e  $\epsilon_{xx}$ , o par potencial  $i$ - $i$ ,  $i$ - $s$  ou  $s$ - $s$ . A equação 3 mostra que a contribuição entálpica para a partição do soluto contém dois termos.

O primeiro se refere à variação de energia entálpica do sistema devido à interação do soluto com todos os componentes formadores dos SAB's nas duas fases. Dessa forma, este termo expressa uma tendência do soluto se transferir para a fase que contém maior número de moléculas do componente com o qual possui maior interação, isto é, onde há o maior valor absoluto de  $W_{is}$ .

O segundo termo da equação 3 é devido à diferença de energia entálpica das fases inferior e superior devido às interações estabelecidas por todos os componentes formadores dos SAB's. Neste cálculo energético, não se computa as interações referentes ao soluto.

A dependência do comportamento de partição associada à auto-energia das fases superior e inferior devem-se ao fato de que o soluto, ao migrar para uma determinada fase, é necessário que ocorram quebra e formação de novas interações. Assim, a inserção do soluto nessa fase será favorecida se for menor o custo energético para a formação da cavidade. Em essência, o soluto irá se distribuir na fase com auto-energia menos negativa (ou mais positiva), ou seja, na fase em que há uma maior repulsão entre os componentes formadores dos SAB's.

No caso de sistemas formados por PEO e sal, temos que a fase rica em PEO tem o maior conteúdo energético, visto que na fase rica em sal as interações do tipo íon-dipolo tornam significativamente menor sua energia. Assim, se o comportamento de partição de um determinado soluto for governado por aspectos de natureza entálpica, o mesmo tende a se concentrar na fase enriquecida por polímero.

A equação 3 mostra que entálpicamente, há uma dependência entre o comportamento de partição e a temperatura. Se aumentarmos a temperatura é de

se esperar que o logaritmo natural do coeficiente de partição diminua se mantivermos os outros parâmetros termodinâmicos fixos.

No caso em que ambos os efeitos entálpicos e entrópicos contribuem na razão de distribuição de um determinado soluto, temos que o coeficiente de partição é expresso pela soma dos termos, como apresentado na equação 5:

$$\ln K_s = -\frac{M_s}{RT} \left[ \sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{fs} - \Phi_i^{fi}) W_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{fs} \Phi_j^{fs} - \Phi_i^{fi} \Phi_j^{fi}) W_{ij} \right] + \frac{M_s}{\rho} \left( \frac{n^{fs}}{V^{fs}} - \frac{n^{fi}}{V^{fi}} \right) \quad (5)$$

Haynes comenta que o modelo proposto apresenta resultados qualitativos bastante significativos, porém não expressa informações quantitativas precisas. No entanto, tal modelo é bastante conveniente, já que conhecer as forças motrizes que regem a partição de solutos em SAB's é estratégico tanto do ponto de vista teórico como da aplicabilidade desses sistemas na extração de solutos de interesse industrial.

## 4.2 - Introdução à Termodinâmica de Partição

Muitos devem ser os cuidados adotados nas medidas de coeficiente de partição (K), pois disso depende a compreensão e valores corretos de todos os parâmetros termodinâmicos associados ao processo de transferência de um determinado soluto.

Dessa forma, como K é um parâmetro termodinâmico associado a cada espécie química, os experimentos devem ser realizados envolvendo alíquotas distintas de cada soluto a ser analisado, ou seja o potencial químico de cada componente deverá ser investigado separadamente. Também se deve adicionar ao sistema bifásico quantidades traços do soluto, assim assegura-se o regime de diluição infinita, diminuindo as interações que ocorrem entre as próprias moléculas da espécie a ser particionada nos SAB's.

Nos processos de transferência de solutos de uma fase para outra, é necessário ter controle sobre todos os parâmetros termodinâmicos que afetem o

comportamento de partição. Como exemplo, durante o experimento a temperatura, o pH e a pressão devem permanecer constantes. Isso garante que o valor de K é devido somente à redistribuição do soluto entre as fases dos SAB's.

A partição de um determinado soluto “s” de uma fase “β” para uma fase “α” se dá com a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. Assim considerando que o soluto não mude a composição das fases (regime de diluição infinita), a única maneira para que tal fenômeno ocorra é com a diminuição do potencial químico do soluto nas fases.

Defini-se potencial químico como a variação de uma propriedade termodinâmica intensiva Y em função da variação do número de moléculas de um determinado componente, mantido constantes outras propriedades termodinâmicas e o número de moléculas dos outros componentes presentes no sistema. Se o sistema encontra-se no equilíbrio termodinâmico temos que o potencial químico do soluto na fase “α” é igual ao da fase “β”, como mostra a equação 6.

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta \quad \text{Equilíbrio termodinâmico} \quad (6)$$

Temos que o potencial químico do soluto “s” na fase “α” é dado pela equação abaixo:

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^{o;\alpha} + RT \ln a_s^\alpha \quad (7)$$

Analogamente o potencial químico do soluto “s” na fase “β” é dado pela expressão 8:

$$\mu_s^\beta = \mu_s^{o;\beta} + RT \ln a_s^\beta \quad (8)$$

onde  $\mu_s^{o;fase}$  é o potencial químico padrão do soluto “s” tendo como solvente cada uma das fases e  $a_s^{fase}$  é a atividade do soluto numa fase específica.

Considerando que o soluto esteja num regime de diluição infinita, temos que a atividade torna-se igual a sua concentração numa determinada fase, ou seja  $a_s^{fase} = [\text{soluto}]^{fase}$ . Igualando as equações 7 e 8 e arranjando, obtemos a seguinte expressão:

$$\mu_s^{o;\alpha} - \mu_s^{o;\beta} = -RT \ln K_s \quad (9)$$

onde  $K_s$  é definido como a razão da densidade numérica do soluto na fase  $\alpha$  em relação a fase  $\beta$ , equação 10.

$$K_s = \frac{[\text{soluto}]^\alpha}{[\text{soluto}]^\beta} \quad (10)$$

A diferença do potencial químico do soluto “s” entre as fases “ $\alpha$ ” e “ $\beta$ ” nada mais é do que a variação de energia livre de Gibbs de transferência de 1 mol da espécie química “s” da fase “ $\beta$ ” para a fase “ $\alpha$ ”, estando o soluto em regime de diluição infinita. Matematicamente, escrevemos como a equação 11 apresentada abaixo:

$$\Delta_{tr}G = -RT \ln K_s \quad (11)$$

A variação de energia livre de Gibbs de transferência é por definição como sendo a equação descrita abaixo:

$$\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T\Delta_{tr}S \quad (12)$$

Pela equação 11, a partir da exata medida do coeficiente de partição do soluto  $s$  num determinado SAB's, pode-se calcular o correspondente valor da energia livre de Gibbs. O processo de transferência será espontâneo se os valores

de  $K$  forem maiores do que a unidade indicando que o soluto irá se concentrar na fase  $\alpha$ .

A propriedade termodinâmica  $\Delta_r H$  pode ser determinada se medirmos o coeficiente de partição a diversas temperaturas e aplicarmos aproximação de van't Hoff, equações 13 e 14.

$$\ln K_i = a + b(1/T) + c(1/T)^2 + d(1/T)^3 + \dots + \ln \Phi \quad (13)$$

$$\Delta_r H^o = -R[b + 2c(1/T) + 3d(1/T)^2 + \dots] \quad (14)$$

Conseqüentemente  $\Delta_r S$  é conhecido pela diferença entre a variação de energia entálpica de transferência (eq. 14) e a variação de energia livre de Gibbs associada ao processo (eq. 11) na respectiva temperatura em que foi determinado o valor de  $K$  (eq. 10), assim a variação de entropia é escrita pela equação abaixo:

$$\Delta_r S^o = \frac{(\Delta_r H^o - \Delta_r G^o)}{T} \quad (15)$$

## 5. CONCLUSÃO

Muitos têm sido os estudos referentes a sistemas aquosos bifásicos, devido à alta aplicabilidade desses sistemas na partição e extração de solutos e por esses sistemas apresentarem baixa toxicidade se comparada com técnicas de extração líquido-líquido convencional.

Nos últimos anos, houve um grande avanço na extração e separação de íons metálicos. A maioria desses estudos utiliza SAB's formados por polímero/sal. Verifica-se que a maioria desses íons tem uma forte interação pela fase salina sendo necessário o uso de extratantes para serem quantitativamente concentrados na fase polimérica, exceto os ânions pertectanato e nitroprussiato que se concentram preferencialmente na fase polimérica.

Por isso, predizer o comportamento de partição dos solutos em SAB's é fundamental, já que dessa forma permite-se um estudo mais detalhado dos processos de purificação e concentração de diversas espécies químicas, diminuindo custos operacionais nesses processos industriais.

Assim, dispor de modelos que contribuam para a compreensão de parâmetros que regem o processo de transferência dessas moléculas é estratégico. Os modelos mais aceitos são os descritos por Rogers e Haynes. O modelo proposto pelo grupo de Rogers é de fundamentação empírica e descreve o comportamento de partição de íons metálicos correlacionando-o com propriedades de hidratação das duas fases dos SAB's. O modelo apresentado por Haynes e colaboradores, é de caráter mais geral que o primeiro, e propõe que a partição de quaisquer solutos seja governada por forças motrizes de natureza entálpica e/ou entrópica.

## REFERÊNCIAS

1. B. Y. Zaslavsky; *Aqueous Two-Phase Partitioning*, Marcel Dekker. New York, 1995.
2. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer; *Sep. Sci. Technol.* 1993, 28(1-3), 139.
3. R. A. N. Aquino; *Tese (Mestrado) - Departamento de Química*, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.
4. F. J. Paggioli; *Tese (Mestrado) - Departamento de Química*, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
5. P. A. Albertsson; *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 3rd Edition, Wiley. New York, 1986.
6. R. D. Rogers, C. B. Bauer, A. H. Bond; *Sep. Sci. Technol.* 1997, 30(7-9), 1203.

7. R. D. Rogers, J. Zhang; *J. Chromatogr. B.* 1996, 680, 231.
8. N. Yoshikuni, T. Baba, N. Tsunoda, K. Oguma; *Talanta.* 2005, 66, 40.
9. L. H. M. da Silva, R. A. N. Aquino, M. C. H. da Silva, K. R. Francisco, M. V. C. Cardoso, *artigo submetido*, 2006.
10. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer; *Sep. Sci. Technol.* 1993, 28(5), 1091.
11. H. Husted, K. H. Kroner, U. Menge, M. R. Kula; *Biotechnol. Bioeng.* 1978, 20(6), 1989.
12. J. S. R. Coimbra, A. D. Giraldo-Zuñiga, L. A. Minim, A. J. A. Meirelles; Caderno Didático 95 - Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.
13. J. Persson, H. O. Johansson, F. Tjerneld; *J. Chromatogr. A.* 1999, 864, 31.
14. H. Husted, K. H. Kroner, U. Menge, M. R. Kula; *Trends Biotechnol.* 1985, 3(2), 139.
15. R. D. Rogers, J. Zhang, S. T. Griffin; *Sep. Sci. Technol.* 1997, 32(1-4), 699.
16. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer, J. Zhang; *Appl. Radiat. Isot.* 1996, 47(5/6), 497.
17. M. Shibukawa, N. Nakayam, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura; *Anal. Chim. Acta.* 2001, 427, 293.
18. R. D. Rogers, S. T. Griffin; *J. Chromatogr. B.* 1998, 711, 277.
19. R. Guzmán, C. M. Téllez; *Em Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Íon*; R. D. Rogers, M. A. Eiteman; eds. Plenum Press: London, 1995.

20. R. D. Rogers, J. H. Zhang, A. H. Bond, C. B. Bauer, M. L. Jezl, D. M. Roden; *Solv. Ext. Ion. Exch.* 1995, 13(4), 665.
21. R. D. Rogers, A. H. Bond, S. T. Griffin, E. P. Horwitz; *Solv. Ext. Ion. Exch.* 1996, 14(5), 919.
22. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer, J. H. Zhang, S. D. Rein, R. R. Chomko, D. M. Roden; *Solv. Ext. Ion. Exch.* 1995, 13(4), 689.
23. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer; *Pure Appl. Chem.* 1993, 65(3), 567.
24. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer, J. Zhang, S. T. Griffin; *J. Chromatogr. B.* 1996, 680, 221.
25. J. A. Júnior, K. R. Francisco, M. V. Cardoso, L. H. M. da Silva, M. C. H. da Silva, J. S. R. Coimbra, *XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química.* 2004, Lavras, Brasil.
26. D. Fontana, G. Ricci; *J. Chromatogr. B.* 2000, 743, 231.
27. A. E. Visser, S. T. Griffin, D. H. Hartman, R. D. Rogers; *J. Chromatogr. B.* 2000, 743, 107.
28. B. Y. Zaslavsky; *Anal. Chem.* 1992, 64(15), 765A.
29. M. W. Beijerinck; *Zbl. Bakt.* 1896, 627, 698.
30. M. W. Beijerinck; *Kolloid-Z.* 1910, 7, 16.
31. V. M. Shkinev, N. P. Molochnikova, T. I. Zvarova, B. Ya. Spivakov, B. F. Myasoedov, Yu. A. Zolotov; *J. Rad. Nucl. Chem.* 1985, 88, 115.
32. J. Jiang, J. M. Prausnitz; *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 7197.
33. A. Gustafsson, H. Wennerström, F. Tjerneld; *Polymer.* 1986, 27, 1768.
34. A. D. Diamond, J. T. Hsu; *Biotech. Bioeng.* 1989, 34, 1000.

35. R. S. King, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz. *AIChE J.* 1988, 34, 1585.
36. C. A. Haynes, R. A. Beynon, R. S. King, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 5612.
37. E. Edmond, A. Ogston. *Biochem. J.* 1970, 117, 85.
38. C. A. Haynes, F. J. Benitez, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz. *AIChE J.* 1993, 39, 1539.
39. T. A. Graber, B. A. Andrews, J. A. Asenjo. *J. Chromatogr. B.* 2000, 743, 57.
40. H. O. Johansson, G. Karlström, F. Tjerneld, C. A. Haynes. *J. Chromatogr. B.* 1998, 711, 3.
41. H. D. Willauer, J. G. Huddleston, M. Li, R. D. Rogers. *J. Chromatogr. B.* 2000, 743, 127.
42. P.A. Pessôa Filho, R. S. Mohamed; *Proc. Biochem.* 2004, 39, 2075.
43. R. D. Rogers, C. B. Bauer; *J. Chromatogr. B.* 1996, 680, 237.
44. A. Haghtalab, B. Mokhtarani; *Fluid Phase Equil.* 2004, 215, 151.

## Capítulo 2

### **The effect of central atom on the partitioning of $[M(CN)_5NO]^{x-}$ complexes in aqueous two phase system compound of PEO and sulphate salts.**

#### **Abstract**

The partitioning behavior of pentacyanonitrosilmetallate complexes  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  and  $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$ , and hexacyanoferrate anion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  were studied in aqueous two-phase systems (ATPS) formed by adding aqueous solution of poly(ethylene oxide) 4000 g mol<sup>-1</sup> and aqueous salt solution (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or ZnSO<sub>4</sub>) in four different temperatures. Complexes partitioning coefficient (K) in each of these ATPS were investigated as a function of tie line length (TLL). Different from the partitioning behavior of ions, pentacyanonitrosilferrate(II) anion (NP) were concentrated on the rich polymer phase and had the following magnitude order: ZnSO<sub>4</sub> < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> << Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On the other hand the pentacyanonitrosilchromate(III) anion (PNC) presented partitioning coefficient in general smaller than 1, except for the systems formed by ZnSO<sub>4</sub>. The ion hexacyanoferrate(III) (HCF) exhibit larger partitioning coefficient in the systems formed by Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in relation of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The partitioning coefficient of HCF was smaller than NP partitioning coefficient. The variation of the Gibbs free energy transfer was calculated using the value of partitioning coefficient obtained as well as the thermodynamic parameters, variation of enthalpy and entropy transfer.

Keywords: aqueous two phase systems; complexes partitioning; thermodynamics parameters.

## 1. Introduction

Aqueous mixtures of two dissimilar polymers or of a polymer and an inorganic salt are known to separate into two distinct phases dependent on the thermodynamic conditions. This kind of system is called Aqueous Two Phase Systems, ATPS, and each phase consists of 80% or more water in each phase on a molar basis. The large concentration of water in each phase allows fully hydrated ionic species to be extracted and also allows the use of water-soluble extractants, which have an affinity for the polymeric phase [1].

Aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) as the polymer are interesting because PEOs are inexpensive, commercially available, nonflammable and stable. Beyond advantages of PEO-based ATPS are included the absence of an organic diluent and the possibility of cleaner, cheaper, nontoxic separation processes [2].

The partitioning of solutes in ATPS is affected by numerous variables. The type and molar mass of the polymer(s), and the nature of salt (both cation and anion) are among the most important variables, as are their respective concentrations. Other important variables include pH, temperature, and the addition of neutral and charged species that may be used to modify partitioning behavior [3].

These systems have been mainly used for the separation of biomaterials such as proteins and blood cells [4-7]. However, ATPS composed of poly(ethylene oxide) (PEO) as the polymer and inorganic salts also have a great potential to separate ions from aqueous solutions [8].

Most published work focuses on the experimental determination of partitioning coefficients for ions, and generally, others components are also added, for example extractants such as acids, bases or other inorganic ions [9-13]. Unlike the other ions, pertechnetate anion  $TcO_4^-$  presents a strong affinity for the polymer rich phase and, therefore, does not needing the use of extractants for a quantitative extraction [14].

Researchers have explained pertechnetate's preference for the PEO-rich phase based upon its large polarizable nature and its small estimated value of Gibbs free energy of hydration ( $\Delta_{\text{hyd}}G$ ) [15, 16]. However, responsible driving forces for the partition of different ions in ATPS are still not very known. Recently, da Silva et al [17] verified that anion complex pentacyanonitrosylferrates -  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  - distributes quantitatively to the PEO-rich phase without complexants. The authors had applied a model developed by Haynes et al [18], describing the enthalpic and entropic contributions, and they have attributed the solute transfer and this partitioning behavior to enthalpic anion-polymer interaction.

In order to the full potential of aqueous biphasic separations more research is needed so that an understanding of the parameters governing solute distribution can be obtained. In this study, the effect of different sulphate salts that form ATPS and the influence of the metallic center on the partition behavior complexes  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$  have been examined. Changes in the relevant thermodynamic properties ( $\Delta_{\text{tr}}G$ ,  $\Delta_{\text{tr}}H$ ,  $\Delta_{\text{tr}}S$ ) were then assessed when the temperature (T) was systematically varied. We applied a quite simple model developed by Haynes, where it was explicitly written in terms of enthalpic and entropic contributions, the driving force to partitioning, as well as the dependence of this energetic on phase composition and structure.

## 2. Experimental

### 2.1 Chemicals

PEO 4000  $\text{g mol}^{-1}$  (lot No. 690650) was purchased from ISOFAR (Brazil) and used as received.  $\text{ZnSO}_4$  PA (99%),  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  PA (99%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  PA ACS (99%) was obtained from VETEC (Brazil) and was of reagent grade.  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  and  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  were purchased from Merck (Germany) and  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$  was synthesized and purified as described in literature [19].

Ultra pure water was used thoroughly the experiments (Milli Q System, Millipore, USA).

## *2.2. Determination of phase diagrams*

The phase diagrams for PEO-ZnSO<sub>4</sub> system was determined at 298 K ± 0.1 K. The prepared samples of 25 g with a precision of ± 0.0001 g, were left 48 h in thermostatic bath water (Schott Gerät GMBH, model CT54HT, Germany). The concentrations of the polymer and sulphate in the both phases were determined by two independent methods. First, the sulphate concentration was determined by atomic absorption spectrometer (Varian Australia, Pty.Ltd, model SpectrAA-200) with C<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-air flame. Second, the refractive index of the phase samples depends on the polymer and salt concentrations. The concentration of PEO was determined from refractive index measurements using a refractometer (Germany, model AnalytikJena) at 303 K obtained by subtracting the salt concentration measured by spectrophotometry from the total solution composition.

## *2.3. Preparation of aqueous two phase systems*

Aqueous two phase systems were formed by stock solutions of PEO (55 mass %) and lithium sulphate (25 mass %), sodium sulphate (20 mass %) or zinc sulphate (30 mass %), the solutions were mixed according to diagram determined at 298 K and the diagrams reported by Carvalho [20] and Oliveira [21]. Appropriate amounts of the stock solutions of PEO and sulphate and water were added in 60 cm<sup>3</sup> centrifuge tubes using an analytical balance. The tubes were left to stand for 48 h in a thermostatic bath water at desired temperature (278, 298, 308 and 318)K. After, phases were separate and subsequently 3g of each phase were mixed to reconstitute several two phase systems in which complexes partitioning were assayed.

#### 2.4. Determination of complexes partitioning coefficient (K)

Approximately 100  $\mu\text{L}$  of stock solution 0.1% (w/w) of each complex were added to the tubes containing 3 g of bottom and 3 g of top phases. The tubes were covered with aluminum paper in order to avoid the degradation of the complexes by the light. After mixing by inversion for 1 min, the tubes were left to stand for at 48 h to reach equilibrium, in a thermostatic bath water, adjusted to the desired temperature. Spectra of UV-visible were made checking the stability of complexes during the experiments. The phases were separate, and after dilution. Complexes content in each phase were determined by measuring the absorbance at 260 nm, 302 nm and 270 nm for  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$  respectively, on the spectrophotometer Cary 50 Probe (Varian Mulgrave, Victoria, Australian). Equally diluted samples from identical phase systems without complexes were used as blanks, which had been prepared in parallel. The partition coefficient (K) was defined as:

$$K = \frac{[\text{Compl}]_{\text{top}}}{[\text{Compl}]_{\text{bottom}}} \quad (1)$$

where  $[\text{Compl}]_{\text{top}}$  and  $[\text{Compl}]_{\text{bottom}}$  are the equilibrium concentrations of the partitioned complexes in the PEO (top) and salt (bottom) riched phases, respectively. Samples were analyzed in triplicate and standard deviation was  $\pm 0.001$ .

It was not possible to measure K for the complex  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in ATPS formed by zinc sulphate because it appear that occurs precipitation of this anion complex.

#### 2.5. Determination $\nu(\text{Cr-NO})$ of complex $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in aqueous solutions

Aqueous solutions of  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$  (1% mass) were prepared with different concentrations of PEO (5 a 40 % mass) and  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (5 a 24,5% mass),

table 1. The IR spectra (Spectrometer Spectrum 1000 Perkin Elmer, Inglaterra).were made using cells of CaF<sub>2</sub>.

Table 1: Composition of aqueous solutions of K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>5</sub>NO] (1 % mass) and v(Cr-NO) analyzed in IR.

PEO (% mass)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% mass)	v(Cr-NO) / s <sup>-1</sup>
5,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
10,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
15,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
20,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
25,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
30,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
35,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
40,0	1,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
1,0	5,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
1,0	10,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
1,0	15,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
1,0	20,0	4,93 x10 <sup>9</sup>
1,0	24,5	4,93 x10 <sup>9</sup>

## 2.6. Determination of thermodynamic parameters associated with the complexes partitioning

The partition coefficient (K) was determined at four different temperatures (T<sub>1</sub> = 278 K, T<sub>2</sub> = 298 K, T<sub>3</sub> = 308 K, T<sub>4</sub> = 318 K) and by applying the non-linear van't Hoff equation the dependency of  $\ln K_i$  on  $T$  can be approximated by a polynomial expression as represented by Eq. (2):

$$\ln K_i = a + b(1/T) + c(1/T)^2 + d(1/T)^3 + \dots + \ln \Phi \quad (2)$$

In these scenarios, the change of transfer enthalpy can be thus represented by

$$\Delta_r H^\circ = -R[b + 2c(1/T) + 3d(1/T)^2 + \dots] \quad (3)$$

using until the second term of the polynomial

The free energy of transfer change ( $\Delta_r G^\circ$ ) was determined from:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_i \quad (4)$$

and the transfer entropy change ( $\Delta_r S^\circ$ ) from:

$$\Delta_r S^\circ = \frac{(\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ)}{T} \quad (5)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of PEO-sulphate salt ATPS.

Equilibrium compositions and binodal curve were obtained for PEO 4000/ZnSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O systems. The phase diagrams, showed in figure 1, have been measured in order to obtain thermodynamic data, and to establish a relationship between the tie-line length and the partitioning behavior of complexes in these ATPS.

In partitioning studies using ATPS it is conventional to express the difference in the intensive thermodynamics properties of the two phases by the tie line length (TLL) parameter, which is determined by the difference in concentration of the systems forming components. TLL, expressed in weight percentage of polymers and salts, is calculated according to equations (6).

$$TLL = \{([\text{PEO}]_T - [\text{PEO}]_B)^2 + ([\text{SALT}]_T - [\text{SALT}]_B)^2\}^{0.5} \quad (6)$$

where  $[\text{PEO}]_T$ ,  $[\text{PEO}]_B$ ,  $[\text{SALT}]_T$  and  $[\text{SALT}]_B$  are the polymer and salt concentrations (% mass) respectively, at the top and bottom phase.

Phase diagrams (fig. 1) shows that the effectiveness of the zinc sulphate to form aqueous two phase systems with PEO is almost similar, in agreement with the results of Ananthapadmanabhan and Goddard [22] and Hey et al. [23].

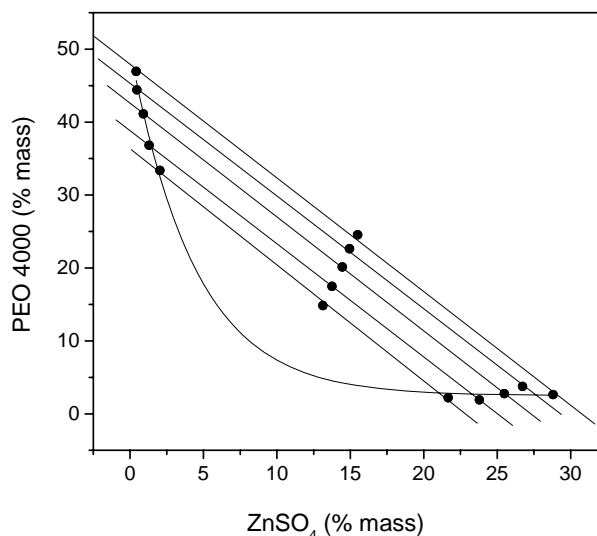


Fig.1. Phase equilibrium of ATPS formed by PEO 4000  $\text{g mol}^{-1}$  and zinc sulphate at 298 K.

Our result reveals, fig.1, which the formation of aqueous two phase systems befalls with the mutual exclusion of salt and the polymer and their high affinity for the solvent. With increase in the global concentration of polymer or salt, the extent of exclusion also increases.

Few data of two-phase systems formed by sulphate of zinc are reported in literature [22, 23]. At present, in our knowledge, there are reported only phase diagrams using PEO 8000 and 3350  $\text{g mol}^{-1}$  at 298K.

Da Silva and Loh [24] using calorimetric experiment, have attributed the trend in efficacy of their sulphates in inducing ATPS to a cation-polymer interactions. In this model, when mixing salt and PEO, it happens an interaction between the ions and the polymer, releasing some water molecules from the solvated layer, increasing the mixture entropy. This cation binding continues when more electrolytes is added, until a saturation point, after what no more entropy gain may be attained and phase splitting becomes more favorable. Therefore, the picture that arises from this proposition is that, the polymer rich phase contains polymer binding to ion forming pseudo-polycation.

In agreement with our data and the set ones in the literature [20-22, 24-25], we can conclude that there is a strong segregation among the molecules of poly(ethylene oxide) and the  $\text{SO}_4^{2-}$  anion and  $\text{Zn}^{+2}$  cation.

### 3.2. Complexes partitioning studies

We investigate partitioning behavior of anion complexes,  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ , in order to evaluate the effect of central metal (M= Fe, Cr) on the relationship between partitioning coefficient,  $K_c$ , and tie-line length, TLL or temperature.

Da Silva et al [17] have discovered in ATPS systems a preferential transference of anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  to the polymer rich phase. They used ATPS formed by mixtures of aqueous solutions of PEO (MM= 3350 g mol<sup>-1</sup> and 35.000 g mol<sup>-1</sup>) or triblock copolymers (L35 = 1900 g mol<sup>-1</sup> and F68 = 5800 g mol<sup>-1</sup>) with aqueous solutions of different salts ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). The authors have attributed the partitioning behavior of pentacyanonitrosilferrate ion to a specific enthalpic interaction between the anion and macromolecular segments. Interestingly, the affinity of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  by polymer molecules could be followed by IR spectroscopy because the acceptor-donor interaction between the anion (mainly the  $\text{NO}^+$  site) and macromolecules segments (due the electronic pair present in oxygen atom) will change the NO electronic density, altering the force constants of the NO bond. As the NO group's electronic density is very dependent on the nature of complex central metal [26], we hope to alter the PEO- $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]_x$ -interaction by changing the iron atom by chromium.

The complexes  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  and  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$  were partitioned in four different temperature (278 K, 298 K, 308 K and 318 K) in twelve distinct PEO/Sulphate/ $\text{H}_2\text{O}$  systems. It was used the following different sulphate salts ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) and PEO 4000 g mol<sup>-1</sup>.

### 3.2.1 The influence of central metal

Figure 2 shows the dependence of partition coefficient,  $K_c$ , with to TLL, for both complexes in ATPS formed by PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  at 298 K.

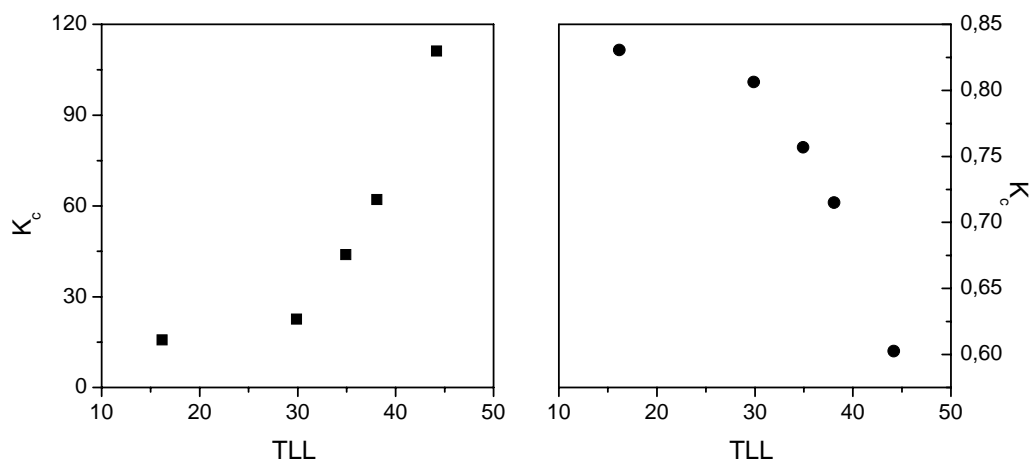


Figure 2: Dependence of partitioning coefficient vs. TLL in PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems at 298 K for complexes pentacyanonitrosilmetallate.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ; ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ .

It is clear from figure 2 that the complexes have very different partitioning behavior. The pentacyanonitrosylferrate anion showed the highest affinity for the top PEO rich phase, reaching  $K_c$  values equal to 120, while the pentacyanonitrosylchromate ion showed a partition coefficient lower than the unity. Another important difference in the transferring process of these coordination compounds is that while the tie-line length increases, the  $K_c$  values of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  anion increase, while the  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  partition coefficient decreases. The same relative partitioning behavior for the two anions, i.e,  $K_{\text{Fe}} / K_{\text{Cr}} \gg 1$ , was observed when the sodium sulphate was changed by  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (fig.3). However in this ATPS systems,  $K_c$  values as high as 3750 was attained, showing a great influence of electrolyte nature on the  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  partitioning behavior. For the  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  it was not observed a so much effect of salt nature.

In general, for ATPS formed by PEO/Salt/H<sub>2</sub>O, the distribution ratios for all ions investigated were low, with values under 1 [27]. In this sense, the partitioning behavior of chromate anion is usual, but the pentacyanonitrosylferrate concentration on the top phase suggests the existence of a special motriz force.

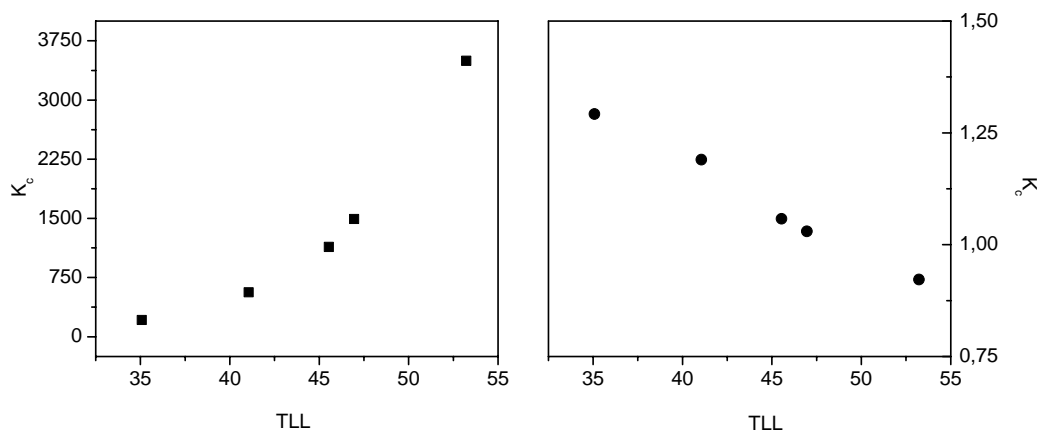


Figure 3: Dependence of partitioning coefficient vs. TLL in PEO/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O systems at 298 K for complexes pentacyanonitrosilmetallate. ! [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup>; , [Cr(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup>.

Interestingly, in the PEO/ZnSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O ATPS systems, both complexes concentrate on the top phase in almost similar extension (fig.4).

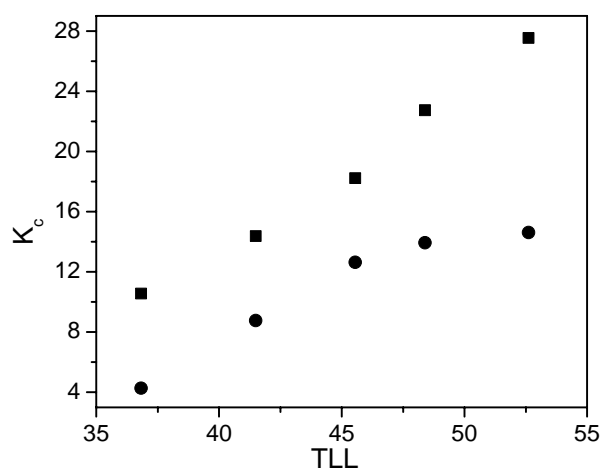


Figure 4: Dependence of partitioning coefficient vs. TLL in PEO/ZnSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O systems at 298 K for complexes pentacyanonitrosilmetallate. ! [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup>; , [Cr(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup>.

The partitioning of these anions between two aqueous phases must be understood in terms of molecular interactions in the mixture. The polymer-polymer, polymer-solvent, polymer-ion, and ion-ion interactions are functions of polymers structures, concentration of polymer and salt, hydration of polymer chain in aqueous solution, ion valence and size [28]. All these interactions can be described by thermodynamic parameters called transfer free energy,  $\Delta_{tr}G$ , and calculated by the classic thermodynamic relationship  $\Delta_{tr}G = -RT\ln K_c$ .

The plots of  $\Delta_{tr}G$  vs. TLL for both complexes, in PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  and PEO/ $\text{ZnSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems are shown in Figure 5.

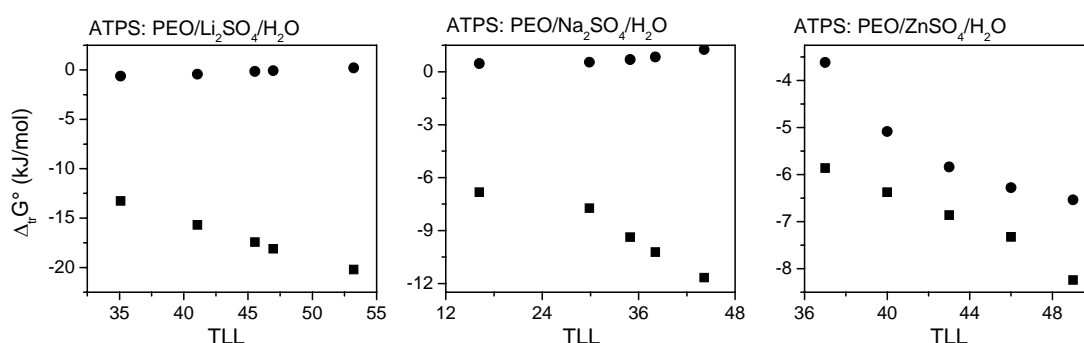


Figure 5: Dependence of  $\Delta_{tr}G^\circ$  versus TLL for complexes in PEO/Sulphates/ $\text{H}_2\text{O}$  systems at 298 K.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ;  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ .

For  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ATPS, the transfer free energy of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  anion decreases linearly with the increase of TLL values, while the transference process of anion  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  occur with increase in the free energy of system or with very small decrease on the transfer thermodynamic parameter. On the other hand, in  $\text{ZnSO}_4$  ATPS, both complexes transferring processes take place decreasing the system free energy. It is important to note that independent of TLL value  $\Delta_{tr}G_{\text{Fe}} < \Delta_{tr}G_{\text{Cr}}$ . The  $\Delta_{tr}G$  values were dependent on the electrolyte nature and follows the order: for  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \ll \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{ZnSO}_4$  and for  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SO}_4 \ll \text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

However, the analyze of  $\Delta_{tr}G^\circ$  in terms of molecular process is very hard because it contains a molecular interaction parameter,  $\Delta_{tr}H^\circ$ , and a configuration

variable,  $\Delta_{tr}S^\circ$ , both depicted in terms of criteria specified by the Gibbs-Helmholtz relationship, namely,  $\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ$  [29].

Haynes and collaborators [18] have proposed a simple model, derived from Flory-Huggins theory, which describe the free energy of transfer depending on the phase composition and structure. The simple analytical equations that result from this model are a departure from more detailed fundamental statistical-mechanical models for partitioning systems, such as integral-equation model [30] or virial expansion models [31]. However, these more complete models are more difficult to solve and are intended for quantitative prediction, while the mean-field model as developed by Haynes et al, allows for rapid qualitative interpretation of dominant energetic, explicitly written in terms of enthalpic and entropic contributions. According to the model the transfer energy could be expressed by equation 7.

$$\Delta_{tr}G = \frac{1}{RT} \frac{M_s}{\rho} \left( \frac{n^T}{V^T} - \frac{n^B}{V^B} \right) + \sum_{i=1}^3 (\Phi_i^T - \Phi_i^B) w_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^T \Phi_j^T - \Phi_i^B \Phi_j^B) w_{ij} \quad (\text{eq.7})$$

where  $M_s$  is the molar mass of partitioning solute,  $n^T$ ,  $V^T$  and  $n^B$ ,  $V^B$  are the total number of molecules and volume in the top and bottom phase, respectively.  $\Phi_i^T$  and  $\Phi_i^B$  are the volume fraction of the component  $i$  on the top phase and on the bottom phase, respectively,  $w_{ij}$  is the effective pair-wise interchange energy defined as:  $w_{ij} = z \left[ \epsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \right]$ ;  $z$  is the number of nearest neighbors and  $\epsilon_{ij}$  is the potential energy of an  $i$ - $j$  pair.

The first term on the right is the entropic contribution to  $\Delta_{tr}G^\circ$  and is associated with the number of distinguishable ways in which the anion can be arranged in the top and bottom phase. This configuration entropy predict that  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  will move spontaneously to the salt rich phase, because in this phase there is a higher number density, caused mainly by the great amount of water molecules. It is interesting to note that, in the first term eq. 7, the increase in TLL will enlarge this entropic effect. Based on the model, the only possible anion driving its partitioning behavior by entropy increase is the pentacyanonitrosylchromate (see figure 2). As proposed before

[17], the PEO-[M(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>x-</sup> enthalpic molecular interaction could be measured by IR spectroscopy by following the change in NO stretching frequency with increase of polymer concentration in an aqueous solution. Our result shows, table 1, that independent of PEO and salt concentration, the NO frequency does not change, suggesting that there is not an PEO-[Cr(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup> interaction.

On the other hand, [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> anion distribution should be controlled by enthalpic interactions given by the second and third terms of equation 7. The first summation quantifies the enthalpic interactions between the anion and the water, salt and poly(ethylene oxide) present in each phase. It is clear this term that the pentacyanonitrosylferrate will transfer from the phase formed mainly by the component, which have weaker interaction with it, for the phase enriched in the compounds that make a stronger molecular interaction. It is evident from our results that the [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> have a powerful interaction with PEO. However for this conclusion to be right we must to analyze the term

$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^T \Phi_j^T - \Phi_i^B \Phi_j^B) w_{ij}$ . It is the change in energy associated with processes to break unlike interactions between top phase components, necessary to insertion the anion in this phase, and for to make unlike interaction between the forming compounds of denser phase. It is evident that the variation of energy necessary for cavity formation, on the top phase and cavity disrupt, on the bottom phase, is proportional to the solute volume. Then, if this term contributes as much as the direct interaction term (first summation), a solute with the same size will have a similar value of  $\Delta_r G^0$ . In order to evaluate this cavity contribution to the partitioning behavior we decide to study the transference process of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, a anion with almost the same molar volume of [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> complex.

Figure 6 shows the partitioning behavior of hexacyanoferrate and pentacyanonitrosylferrate anions, with respect to the TLL in PEO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/water and PEO/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/water systems.

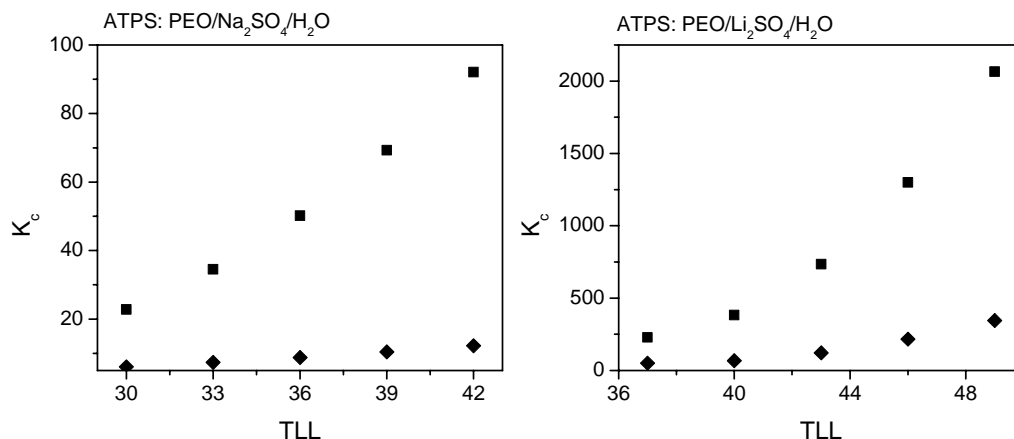


Figure 6: Dependence of partitioning coefficient versus TLL of complexes in PEO/Sulphate/H<sub>2</sub>O systems at 298K. □ [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup>; ◇ [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.

The distribution ratio of the two complexes are very different, with K<sub>c</sub> values for the [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> anion smaller than the K<sub>c</sub> values obtained for the [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup>. These results mean that the solute molar volume, and consequently the cavity energy, does not contribute significantly to the partitioning behavior of the anions [M(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>x-</sup>. The charge of the complexes doesn't also influence significantly in the partitioning behavior. The anions [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and [Cr(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup> have same charge and are distributed differently in the phases, see fig. 2, 3 and 6.

It's clear from the above discussion that the nature of central metal in the [M(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>x-</sup> has a very strong influence on the anion-EO interactions. The change of iron atom by the chromate increase so much the electronic densities of NO group, mainly due the formation of stronger π-bonds between the metal and the ligands [32], that the larger stability of bonding M-NO decrease the binding constant of PEO-[Cr(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup>.

### 3.2.2. The effect of temperature on the [M(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>x-</sup> partitioning behavior

The increase on temperature in PEO/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O systems decrease the [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> partition coefficient values, changing from, 1585 at 278 K to 227 at 318 K. It is well know that the enthalpy of transfer values can be derived from

data on the temperature variation of partition coefficients interpreted, generally, by means of linear van't Hoff equations [33]. Figures 7 e 8 shows the non linear van't Hoff plots of  $\ln K_c$  versus  $1/T$  for complexes of chromium and iron in ATPS formed by  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PEO}/\text{H}_2\text{O}$ . The fittings polynomial of second degree with the smallest value is  $r^2 = 0,998$ .

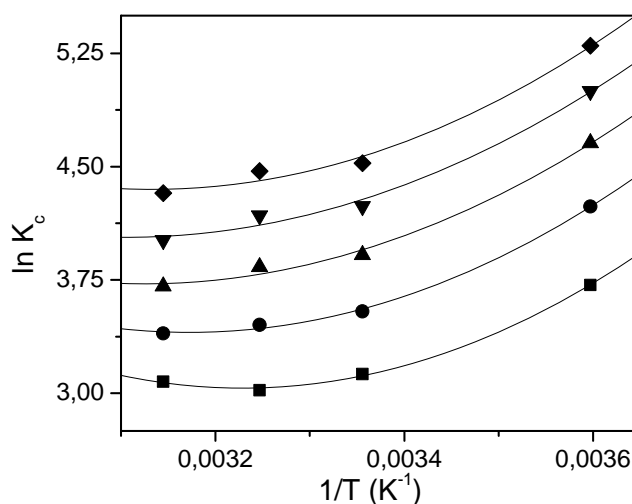


Figure 7:  $\ln K_c$  versus  $1/T$  for the complex  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PEO}/\text{H}_2\text{O}$  systems. TLL:  $\blacklozenge$  30;  $\blacktriangledown$  33;  $\blacktriangle$  36;  $\bullet$  39;  $\blacksquare$  42.

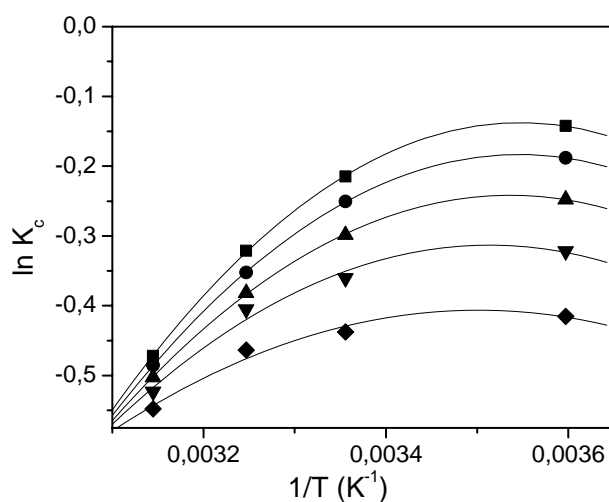


Figure 8:  $\ln K_c$  versus  $1/T$  for the complex  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PEO}/\text{H}_2\text{O}$  systems. TLL:  $\blacksquare$  30;  $\bullet$  33;  $\blacktriangle$  36;  $\blacktriangledown$  39;  $\blacklozenge$  42.

All curves obtained were non-linear, indicating that the enthalpy of transfer varies with temperature and the heat capacity change,  $\Delta C_p = \left(\frac{\delta\Delta H}{\delta T}\right)_p$ , is nonzero; leading to possible curvature in van't Hoff plots. If these plots are nonlinear the tangent at the curve at any point along the curve is  $\Delta_{tr}H^\circ$  at that temperature. Recent studies [29, 34] on a variety of systems have shown that assumption of linear van't Hoff plots is frequently incorrect, even in cases where linear least squaring has yielded a correlation coefficient sufficiently close to unity to appear to validate the assumption. For analysis of complete van't Hoff curve in such cases, more complicated models must then be used in attempts to extract reliable estimates of  $\Delta_{tr}H^\circ$  [35].

In order to obtain the transfer enthalpic and entropic parameters we have applied the equations 2, 3, 4 and 5. Figures 9 and 10 show the enthalpy of transfer vs. TLL for both complexes, partitioned in PEO/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O systems at different temperatures.

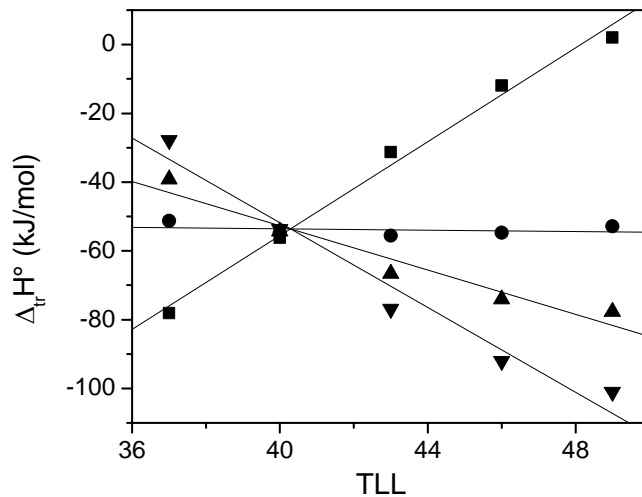


Figure 9: Enthalpy of transfer versus TLL of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  complex in PEO 4000/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ATPS. Temperatures: ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.

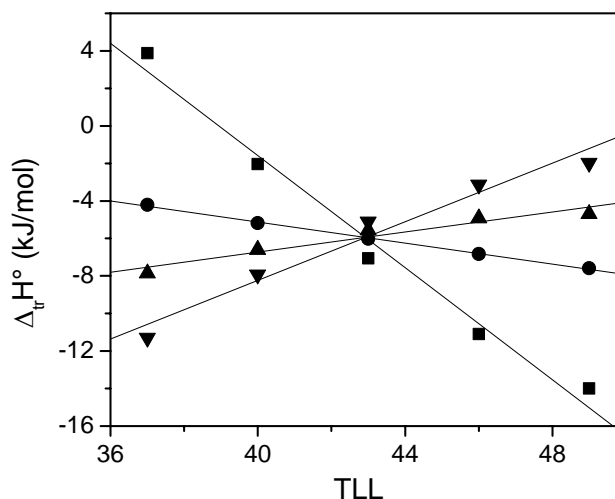


Figure 10: Enthalpy of transfer versus TLL of  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ATPS. Temperatures: ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.

Based on the experimental results, the transfer enthalpy of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  anions are very dependent on temperature and TLL values. The transference process of these compounds of coordination is exothermic at temperature above 298K. Besides, the derivate,  $\frac{\partial(\Delta_{tr}H^\circ)}{\partial(TLL)}$  value, is negative at lower temperatures, turning less negative with increase on temperature, reaching positive values for the complex  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  and contrary behavior for the complex of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , in systems formed of lithium sulphate. These observations have an important bearing on their interpretation of molecular processes associated with these complexes transference. It is noticed that the values  $\Delta_{tr}H$  of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  is larger than the value of  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ , confirming that happens a more intense specific interaction among nitropruside and polymer phase. In each temperature, the thermodynamic transfer behavior of the two pentacyanonitrosylmetallate complexes satisfies the criteria of entropy-enthalpy compensation, as it is confirmed by the linear relationship of the plot  $\Delta_{tr}S^\circ$  versus  $\Delta_{tr}H^\circ$  showed in figures 11 and 12 in PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$  systems.

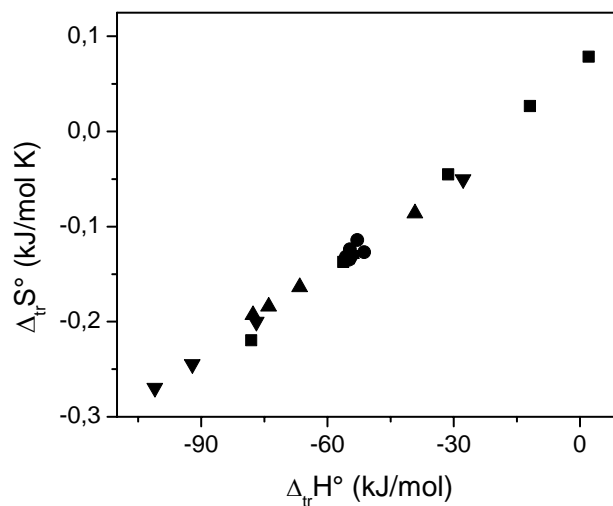


Figure 11:  $\Delta_{tr}H^\circ$  versus  $\Delta_{tr}S^\circ$  of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  complex in PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems. Temperatures: ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.

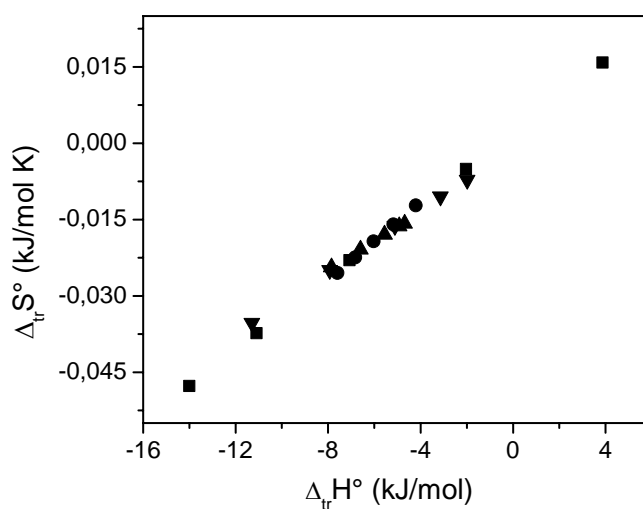


Figure 12:  $\Delta_{tr}H^\circ$  versus  $\Delta_{tr}S^\circ$  of  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  complex in PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems. Temperatures: ! 278K; , 298K; 7 308K; B 318K.

Enthalpy-entropy compensation represents a further extra-thermodynamic relationship whereby a linear dependence of  $\Delta_{tr}H^\circ$  on  $\Delta_{tr}S^\circ$  is predicted following a variation in an experimental variable. When molecular interactions between polymer-complex systems involve enthalpy-entropy compensation, large

enthalpy changes will be associated with stronger interaction and a more restricted conformation for the system with concomitantly greater changes in entropy.

The same trends in the thermodynamics parameters of transference were observed for the other ATPS systems and their values are shown on Tables 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

Table 2: Thermodynamic parameters of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  complex in PEO 4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems.

<b>278 K</b>							<b>298 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)
37	-17,03	-78,10	-0,219	-13,45	-51,30	-0,127	37	-12,71	-39,20	-0,085	-11,75	-27,80	-0,050
40	-18,02	-56,20	-0,137	-14,73	-54,90	-0,134	40	-14,69	-54,30	-0,128	-12,31	-53,70	-0,130
43	-18,73	-31,30	-0,045	-16,35	-55,60	-0,131	43	-16,16	-66,60	-0,163	-13,24	-76,90	-0,200
46	-19,28	-11,90	0,026	-17,76	-54,70	-0,123	46	-17,33	-74,00	-0,184	-14,24	-92,10	-0,244
49	-19,74	2,08	0,078	-18,91	-52,90	-0,114	49	-18,27	-77,70	-0,193	-15,19	-101,00	-0,269
<b>308 K</b>							<b>318 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)
37	-12,71	-39,20	-0,085	-11,75	-27,80	-0,050	37	-12,71	-39,20	-0,085	-11,75	-27,80	-0,050
40	-14,69	-54,30	-0,128	-12,31	-53,70	-0,130	40	-14,69	-54,30	-0,128	-12,31	-53,70	-0,130
43	-16,16	-66,60	-0,163	-13,24	-76,90	-0,200	43	-16,16	-66,60	-0,163	-13,24	-76,90	-0,200
46	-17,33	-74,00	-0,184	-14,24	-92,10	-0,244	46	-17,33	-74,00	-0,184	-14,24	-92,10	-0,244
49	-18,27	-77,70	-0,193	-15,19	-101,00	-0,269	49	-18,27	-77,70	-0,193	-15,19	-101,00	-0,269

Table 3: Thermodynamic parameters of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  complex in PEO 4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems.

<b>278 K</b>							<b>298 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)
30	-8,59	-30,90	-0,080	-7,75	-10,60	-0,009	30	-7,73	-1,48	0,020	-8,13	7,09	0,047
33	-9,79	-32,50	-0,081	-8,77	-14,00	-0,017	33	-8,84	-5,70	0,010	-8,98	2,10	0,034
36	-10,76	-32,50	-0,078	-9,70	-16,00	-0,021	36	-9,82	-8,52	0,004	-9,80	-1,54	0,026
39	-11,56	-32,50	-0,075	-10,50	-16,60	-0,020	39	-10,69	-9,37	0,004	-10,61	-2,64	0,025
42	-12,25	-33,80	-0,077	-11,20	-16,20	-0,016	42	-11,45	-8,32	0,010	-11,43	-0,89	0,033
<b>308 K</b>							<b>318 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)

Table 4: Thermodynamic parameters of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  complex in PEO 4000/ $\text{ZnSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems.

<b>278 K</b>							<b>298 K</b>		
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)			
37	-7,68	-44,70	-0,133	-5,86	-22,00	-0,054			
40	-8,21	-39,90	-0,113	-6,38	-25,80	-0,065			
43	-8,99	-44,30	-0,126	-6,86	-30,80	-0,080			
46	-10,20	-58,80	-0,174	-7,32	-37,60	-0,101			
49	-12,20	-83,00	-0,254	-8,24	-48,80	-0,136			
<b>308 K</b>							<b>318 K</b>		
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)			
37	-5,44	-11,70	-0,020	-5,44	-2,10	0,010			
40	-5,96	-19,40	-0,043	-5,51	-13,50	-0,025			
43	-6,34	-24,70	-0,059	-5,69	-18,90	-0,041			
46	-6,79	-28,00	-0,068	-5,97	-19,10	-0,041			
49	-7,35	-33,40	-0,084	-6,56	-18,90	-0,038			

Table 5: Thermodynamic parameters of  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems.

<b>278 K</b>							<b>298 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)
37	-0,530	3,880	0,015	-0,560	-4,210	-0,012	37	-0,360	-7,860	-0,024	-0,080	-11,300	-0,035
40	-0,610	-2,030	-0,005	-0,430	-5,180	-0,015	40	-0,180	-6,600	-0,020	-0,006	-7,930	-0,024
43	-0,680	-7,070	-0,023	-0,290	-6,030	-0,019	43	-0,030	-5,560	-0,017	0,080	-5,110	-0,016
46	-0,720	-11,100	-0,037	-0,140	-6,830	-0,022	46	0,090	-4,920	-0,016	0,188	-3,140	-0,010
49	-0,730	-14,000	-0,047	0,003	-4,690	-0,025	49	0,180	-4,690	-0,015	0,318	-1,980	-0,007
<b>308 K</b>							<b>318 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)

Table 6: Thermodynamic parameters of  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems.

<b>278 K</b>							<b>298 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)
30	0,329	1,690	0,005	0,532	-6,560	-0,023	30	0,822	-10,300	-0,036	1,248	-13,800	-0,047
33	0,435	1,600	0,004	0,620	-5,950	-0,022	33	0,902	-9,350	-0,033	1,283	-12,500	-0,043
36	0,572	1,720	0,004	0,738	-5,090	-0,019	36	0,977	-8,160	-0,029	1,328	-11,000	-0,038
39	0,743	2,080	0,005	0,893	-3,940	-0,016	39	1,037	-6,660	-0,024	1,382	-9,200	-0,033
42	0,959	1,720	0,003	1,084	-2,600	-0,012	42	1,187	-4,550	-0,018	1,448	-6,370	-0,024
<b>308 K</b>							<b>318 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)

Table 7: Thermodynamic parameters of  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  complex in PEO 4000/ $\text{ZnSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  systems.

<b>278 K</b>							<b>298 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)
37	-4,178	-13,300	-0,032	-3,616	-12,900	-0,031	37	-3,130	-12,800	-0,031	-2,967	-12,700	-0,030
40	-5,235	-17,600	-0,044	-5,082	-21,600	-0,055	40	-3,704	-30,500	-0,086	-3,272	-38,900	-0,112
43	-6,895	-19,500	-0,045	-5,837	-31,200	-0,085	43	-4,309	-36,500	-0,104	-3,683	-41,400	-0,118
46	-8,313	-39,700	-0,112	-6,279	-37,800	-0,105	46	-4,898	-36,900	-0,103	-4,161	-36,100	-0,100
49	-9,452	-58,400	-0,176	-6,538	-41,800	-0,118	49	-5,466	-34,300	-0,093	-4,658	-27,200	-0,070
<b>308 K</b>							<b>318 K</b>						
TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	TLL (% w/w)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ (kJ/mol K)

### 3.2.3. The effect of electrolyte

From our results, figures 2, 3 and 4, it is evident the strong effect of salt forming ATPS on the partitioning behavior of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  anions. The effectiveness of salts to inducing the pentacyanonitrosylferrate transference to the top phase does not follows the same order as the capacity to promote phase separation in ATPS systems. The ferrate complex transfer from the bottom to the top phase follows the ordering  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{ZnSO}_4$ , while the chromate complex order is  $\text{ZnSO}_4 \gg \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Interestingly, while the increase in tie line length cause a decrease in sulphate salt-PEO interaction in the enriched polymer phase (fig.1), in contrary, PEO- $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and PEO- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  interactions increase.

The great influence of electrolyte on the partition behavior of charged species in aqueous two-phase systems has been demonstrated in many publications [16, 36]. This influence has been attributing to the existence of electrostatic potential difference between the two liquid phases. However, Pfennig et al [37] concluded, based on electrostatic arguments, that the excess charge density of any bulk phase has to be exactly zero. All the bulk ATPS phases are strictly electroneutral.

Considering the electroneutral restriction, it is necessary to recognize that the partitioning of any anion in ATPS systems occur simultaneously with a distribution of cation, in order to neutralize any bulk electrical charge. Then in the  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$  of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  there are a contribution of cation free energy of transfer and consequently any molecular process associated with this transference. The complexation of different cations with PEO molecules, in water or non-aqueous solvent, was subject of numerous publications [38-41]. These researches conclusively show that as result of ion-pair formation and/or more large range electrostatic interactions, the anions are concentrated in the polymers surroundings upon binding to the cation. The degree of anion accumulation (local concentration) is dependent on the cation-PEO interaction.

Based on this analyze, the higher partition coefficient obtained for  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  in ATPS formed by  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  should be attributed to stronger stability constants for the interaction Li-PEO, forming a pseudo-polycation with a large positive charge density, and consequently with powerful interaction between the anion and the pseudo-polycation [22, 24]. In this sense, the effect of salts on the partitioning behavior of the pentacyanonitrosylmetallate anions is owing to fact that the anion-PEO interaction is intermediated by the cation-polymer interaction.

#### 4. Conclusion

Complexes  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  are spontaneously transferred to the polymer rich phase in aqueous two-phase systems formed by PEO and different sulphate salts. The driving force of that transfer is of enthalpic nature. In the case of the first complex, that preferential distribution for the polymeric phase is due to a specific interaction between the polymer and the anion; this conclusion is possible due to the studies of variation in **NO** frequency of stretching present in the nitropruside (NP) [17]. Such variation is not verified in the studies of IR for the chromate complex, thus, the same tends to stay in the saline phase since there is not effective interaction with the EO polymer segments, and therefore forces of entropic nature govern the partitioning behavior of that ion.

It is important to stand out that the model proposed by Haynes is quite precise qualitatively; however, quantitatively, the values of partitioning coefficient and van't Hoff's was necessary for obtaining of thermodynamic parameters associated to the process of transfer of the complexes. The data obtained agree with the model described in that work.

## References

1. D. Fontana, G. Ricci; *J. Chromatogr. B.* 743 (2000) 231.
2. R. D. Rogers, S. T. Griffin, *J. Chromatogr. B.* 711 (1998) 277.
3. A. E. Visser, S. T. Griffin, D. H. Hartman, R. D. Rogers, *J. Chromatogr. B.* 743 (2000) 107.
4. L. Capezio, D. Romanini, G. Picó, B. Nerli, *J. Chromatogr. B.* 819 (2005) 25.
5. M. R. Palomares, *J. Chromatogr. B.* 807 (2004) 3.
6. G. Picó, D. Romanini, B. Nerli, B. Farruggia, *J. Chromatogr. B.* 830 (2006) 286.
7. M. M. Bora, S. Borthakur, P. C. Rao, N. N. Dutta, *Sep. Purific. Technol.* 45 (2005) 153.
8. T. Zhang, W. Li, W. Zhou, H. Gao, J. Wu, G. Xu, J. Chen, H. Liu, J. Chen, *Hidrometallurgy.* 62 (2001) 41.
9. R. D. Rogers, C. B. Bauer, *J. Chromatogr. B.* 680 (1996) 237.
10. S. T. Griffin, S. K. Spear, R. D. Rogers, *J. Chromatogr. B.* 807 (2004) 151.
11. T. A. Graber, B. A. Andrews, J. A. Asenjo, *J. Chromatogr. B.* 743 (2000) 57.
12. N. Yoshikuni, T. Baba, N. Tsunoda, K. Oguma; *Talanta.* 66 (2005) 40.
13. M. Shibukawa, N. Nakayam, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, *Anal. Chim. Acta.* 427 (2001) 293.

14. R. D. Rogers, J. Zhang, S. T. Griffin, *Separation Science and Technology*, 32 (1997) 699.
15. R. D. Rogers, J. Zhang, *J. Chromatogr. B*, 680 (1996) 231.
16. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer, *J. Chromatogr. B*, 680 (1996) 221.
17. L. H. M. da Silva, M. C. H. da Silva, R. A. N. Aquino, K. R. Francisco, M. V. C. Cardoso, submitted article.
18. H. O. Johansson, G. Karlström, F. Tjerneld, C. A. Haynes, *J. Chromatogr. B*, 711 (1998) 3.
19. W. P. Griffith, J. Lewis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 872.
20. C. P. Carvalho, MS thesis, Brazil, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, BR, 2004.
21. R. de Oliveira, MS thesis, Brazil, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, BR, 2006.
22. K. P. Ananthapadmanabhan, E. D. Goddard, *Langmuir*. 3 (1987) 25.
23. M. J. Hey, D. P. Jackson, H. Yan, *Polymer*. 46 (2005) 2567.
24. L.H.M. da Silva, W. Loh, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10069.
25. A. Salabat, H. Dashi, *Fluid Phase Equil.* 216 (2004) 153.
26. M.G. de Oliveira, G.J. Langley, A.J. Rest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2013.
27. R. D. Rogers, A. H. Bond, C. B. Bauer, *Separation Science and Technology*, 28 (1993) 1091.
28. B. Y. Zaslavsky, *Aqueous Two Phase Partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications*, Marcel Dekker, New York, 1995.

29. R. I. Boysen, Y. Wang, H. H. Keah, M. T. W. Hearn, *Biophys. Chem.* 77 (1999) 79.
30. C. A. Haynes, F. J. Benitez, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 39 (1993) 1539.
31. C. A. Haynes, R. A. Beynon, R. S. King, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5612.
32. S. M. Holmes, G. S. Girolami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 305 (1997) 279.
33. J. A. Philipsen, H. A. Claessens, H. Lind, B. Klumperman, A. L. German, *J. Chromatogr. B*, 790 (1997) 101.
34. L. S. Mizoue, J. Tellingheusen, *Biophys. Chem.* 110 (2004) 15.
35. A. Bakk, R. Metzler, *Chem. Phys. Letters.* 398 (2004) 190.
36. R. D. Roger, A. H. Bond, J. Zhang, C. B. Bauer, *Appl. Radiat. Isot.* 47 (1996) 497.
37. A. Pfenning, A. Schwerin, *Fluid Phase Equilibria.* 108 (1995) 305.
38. R. D. Rogers, J. Zhang, D. T. Campbell, *J. Alloys and Compounds.* 271 (1998) 133.
39. R. D. Rogers, A. H. Bond, D. M. Roden, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6964.
40. R. D. Rogers, J. Zhang, C. B. Bauer, *J. Alloys and Compounds.* 249 (1997) 41.
41. G. G. Talanova, N. S. A. Elkarim, R. E. Hanes, H. S. Hwang, R. D. Rogers, R. A. Bartsch, *Anal. Chem.* 71 (1999) 672.