

JOÃO PAULO MARTINS

**PARTIÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COM
DIFERENTES BALANÇOS HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICOS**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008**

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

T

M386p
2008

Martins, João Paulo, 1982-
Partição de cianocomplexos em sistemas aquosos
bifásicos com diferentes balanços hidrofílico-lipofílicos
/ João Paulo Martins. – Viçosa, MG, 2008.
xv, 57f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 47-49.

1. Nitroprussiato de sódio. 2. Compostos complexos.
 3. Copolímeros triblocos. 4. Sistemas Aquosos Bifásicos.
 5. Separação (Tecnologia). 6. Termodinâmica.
- I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

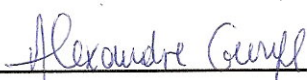
CDD 22.ed. 547.70453422

JOÃO PAULO MARTINS

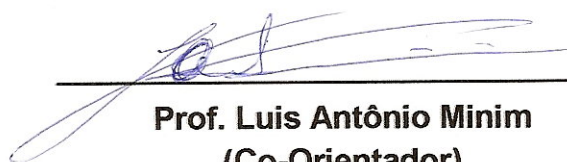
**PARTIÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COM
DIFERENTES BALANÇOS HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICOS**

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

APROVADA: 21 de fevereiro de 2008.



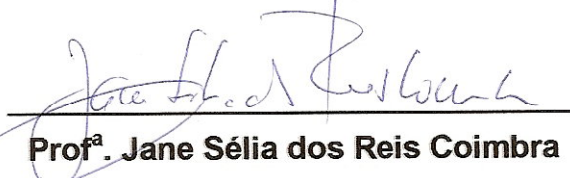
Prof. Alexandre Gurgel



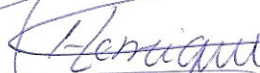
**Prof. Luis Antônio Minim
(Co-Orientador)**



**Prof. Álvaro Viana Novaes de
Carvalho Teixeira**



Prof^a. Jane Sélia dos Reis Coimbra



**Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)**

Este trabalho é dedicado a minha mãe, Marta, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos de minha vida e me ajudou a vencer cada batalha.

“A ciência é a procura da verdade; não é um jogo no qual uma pessoa tenta derrubar seus oponentes, prejudicar outras pessoas...”

Linus Pauling

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo bolsa de estudos.

A FAPEMIG e ao CNPq pelo financiamento do projeto.

Ao Professor e amigo Luis Henrique pela confiança depositada, pelas conversas agradáveis, pela amizade, pelo incentivo, pelas críticas, por compartilhar o conhecimento e pela orientação desde que entrei para o grupo. Obrigado por mostrar que a ciência é fascinante, porém árdua de se construir. Enfim, por mostrar que somente um trabalho sério é capaz de combater a hipocrisia, a desonestidade e a falsidade. Valeu Luis! Se hoje estamos a crescer é porque formamos um grupo de verdade!

Ao ilustre Professor Edilton pela amizade, apoio em todos os momentos e por ajudar em minha formação não só profissional, mas também pessoal.

A Professora Maria do Carmo pelas críticas, apoio experimental e sugestões. Espero podermos realizar muitos trabalhos juntos ainda! Muito Obrigado!

A professora Elita: Nossa grande chefe!

Aos professores Luis Antônio Minim e Jane Sélia dos Reis Coimbra por permitir a realização deste trabalho no LPS, pelo apoio e pela amizade.

Aos Professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

A Vera, minha esposa, pelo enorme carinho, companheirismo, cumplicidade e por ter que escutar eu falar o tempo todo de artigo, energia livre, entropia e outras milhares de variáveis termodinâmicas. Só mais um lembrete: Eu te amo meu bem!

Aos meus irmãos: Santiago (“Zé” – Não vai discutir com o louco) e Aline pelo apoio e incentivo.

Ao meu pai in memoriam. Tenho saudades do que não pudemos fazer, mas quem disse que a vida é perfeita.

Ao Vicente que me ajudou muito em toda minha vida. Parte desta conquista foi graças a você. Um grande abraço e muito obrigado!

Aos amigos e companheiros físico-químicos: Jorge (calango), Rafael (cozinha mor), Gilberto (“Ψ”), Júlio César, Marcus Cangussu, Barolli.

Aos amigos e companheiros analíticos: Guilherme (“Belessa capião”), Leandro, Tonimar (Toni Balada, o rei da night), Natália, Flávia, Pamela, Igor

Aos Técnicos do DEQ: Carlos (Padrinho Jabiraca), Márcio, Gaivota, Vivane e Onesina pelo apoio dado a realização deste trabalho.

A todos que contribuíram fica meu eterno agradecimento!

MUITO OBRIGADO!

BIOGRAFIA

João Paulo Martins, filho de Pedro Messias Martins e Marta Angélico Martins, nasceu em 08 de Julho de 1982, na cidade de Elói Mendes, Minas Gerais.

Em abril de 2001, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Licenciatura e Bacharelado em maio de 2006.

Em março de 2004 começou a fazer iniciação científica com o Professor Luis Henrique na área de Físico-Química.

Foi Monitor de Físico-Química nas disciplinas QUI-150 e QUI-151 durante dois anos.

Em 2006 ingressou no Programa de Pós - graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, na área de Físico-Química.

Em 2006 começou a lecionar na Universidade Presidente Antônio Carlos. Deixou a função docente para se dedicar exclusivamente a pós-graduação.

Em 2007 foi aprovado em 2º Lugar para Professor Substituto do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Em 2007 foi aprovado em 2º Lugar no Programa de Pós – graduação em Agroquímica, em nível de Doutorado, na área de Físico-Química.

Até a presente data publicou três artigos científicos em revistas internacionais, sendo dois artigos no “Journal of Chemical and Engineering Data” e um artigo na “Separation and Purification Technology”.

Na presente data submete-se a defesa de dissertação para obtenção do Título *Magister Scientiae* na área de Físico-Química.

SUMÁRIO

	SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
	ÍNDICE DE FIGURAS	ix
	ÍNDICE DE TABELAS	xii
	RESUMO	xiii
	ABSTRACT	xiv
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Sistemas Aquosos Bifásicos	2
1.2	Efeito Hidrofóbico	8
1.3	Aplicação de sistemas aquosos bifásicos na extração de partículas	11
1.4	Estudos termodinâmicos de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	15
1.5	Comportamento de Partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em SAB	17
2	OBJETIVOS	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Materiais	25
3.2	Titulações turbidimétricas	25
3.3	Obtenção e quantificação dos diagramas de fases	26
3.4	Partição do Nitroprussiato e Hexacianoferrato	26
3.5	Determinação das $v(\text{NO})$ em soluções de F68, L35 e PPG	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Estudo dos diagramas de fases	28
4.2	Estabilidade dos complexos em SAB	31
4.3	Processo de Partição do Nitroprussiato e Hexacianoferrato	31
5	CONCLUSÃO	46
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
7	APÊNDICE	50

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Φ_i^{FS} e Φ_i^{FI} – Fração Volumétrica do componente “i” na fase superior e inferior, respectivamente

SAB – Sistema Aquoso Bifásico

G – Energia Livre de Gibbs

μ_i – Potencial químico da espécie “i”

T – Temperatura

R – Constante universal dos gases

P – Pressão

V – Volume

n – Quantidade de substância

[Fe(CN)₆]³⁻ ou HEXA – Ânion Hexacianoferrato

[Fe(CN)₅NO]²⁻ ou NP – Ânion Pentacianonitrosilferrato ou, comumente, Nitroprussiato

C_{pol}^{FS} e C_{pol}^{FI} – Composição de polímero na fase superior e inferior, respectivamente

C_{sal}^{FS} e C_{sal}^{FI} – Composição de sal na fase superior e inferior, respectivamente

G – Composição Global

CLA – Comprimento da Linha de Amarração

ELL – Extração Líquido-Líquido

EO – Unidade monomérica de óxido de etileno

PO – Unidade monomérica de óxido de propileno

FS e FI – Fase Superior e Inferior, respectivamente

ILA – Inclinação da linha de amarração

K– Coeficiente de Partição de um dado componente no SAB

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

MM – Massa Molar de um dado Componente “i”

n^{FS} e n^{FI} – Número de espécies químicas na fase superior e inferior, respectivamente

-NO – Grupo Nitrosil

PEO – Polímero Poli(óxido e etileno)

PPO – Polímero Poli(óxido de propileno)

PPG – Poli(Propileno glicol)

PEG – Poli(etileno glicol)

V^{FS} e V^{FI} – Volume da fase superior e inferior, respectivamente

W_{is} – Par Potencial estabelecido entre os componentes “i” e “S”

Z – Número de Pares Potenciais estabelecidos pelo componente “i” ou “S” com o meio

$\Delta_{tr}G^{\circ}$ – Variação da Energia Livre de Gibbs de transferência

$\Delta_{tr}H^{\circ}$ – Variação de Entalpia de transferência

$\Delta_{tr}S^{\circ}$ – Variação de Entropia de transferência

ln – Logaritmo Neperiano

IV – Infravermelho

UV/VIS – Ultravioleta e visível

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Esquema para obtenção de um SAB composto por polímero e sal.	2
Figura 2	Representação esquemática de um diagrama de fases retangular.	6
Figura 3	Manifestações do efeito hidrofóbico: Solubilização de compostos hidrofóbicos em água e vice-versa (a); A forte adesão entre um composto e uma superfície hidrofóbica (b); Modificação morfológica de líquidos em superfícies (c); Adsorção de contaminantes hidrofóbicos em interfaces ar-água (d); Formação de micelas (e); enrolamento de proteínas (f).	8
Figura 4	Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno, (b) .óxido de propileno e (c) macromolécula do copolímero tribloco formado por PEO–PPO–PEO.	10
Figura 5	Coefficientes de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em sistemas de PEO 3350 e sulfato de lítio (\blacktriangle) ou sódio (\blacksquare) ou magnésio (\bullet) a 25°C.	18
Figura 6	Coefficiente de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em função do CLA em sistemas formados por PEO 35000 + Na_2SO_4 (\blacksquare) ou MgSO_4 (\bullet) a 25°C.	21
Figura 7	Resultados obtidos por calorimetria (\bullet) e Van't Hoff (\blacktriangle) do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em sistemas formados por PEO 1500 + tampão de fosfato.	23
Figura 8	Diagramas de fases a 25°C para SAB's formados por F68 e diferentes sulfatos: (\blacksquare) MgSO_4 , (\bullet) Na_2SO_4 , (\blacktriangle) Li_2SO_4 .	28
Figura 9	Comparação mostrando o efeito do eletrólito em diagramas de L35 (à esquerda) e PPG425 (à direita) a 25°C.	29
Figura 10	Efeito da massa molar em diagramas de F68, L35 e PPG com sal de sulfato de magnésio.	30
Figura 11	Partição do nitroprussiato (à esquerda) e hexacianoferrato (à direita) em L35 e sais de sulfato a 25°C.	31
Figura 12	Comportamento de partição do ânion hexacianoferrato em SAB's formado por PPG425 e sulfatos.	32
Figura 13	Variação de energia livre de Gibbs de transferência em função do CLA para o nitroprussiato (à esquerda) e nexacianoferrato (à direita) para sistemas formados por L35	33

e sulfatos.

Figura 14	Varição de energia livre de Gibbs de transferência em função do CLA para o nitroprussiato (à esquerda) e hexacianoferrato (à direita) para sistemas formados por F68 e sulfato de Lítio (■) ou Sódio (●) ou Magnésio (▲).	34
Figura 15	Varição de energia livre de Gibbs de transferência em função do CLA para o hexacianoferrato em sistemas formados por PPG425 e sulfato de Magnésio (■) ou Sódio (●).	35
Figura 16	Representação da interação do pseudo-polication e o ânion.	36
Figura 17	Razão entre as variações de energia livre de Gibbs transferência do nitroprussiato e hexacianoferrato ($\Delta_{tr}G_{Fe-NO} / \Delta_{tr}G_{Fe-CN}$) em sistemas formados por L35 e sulfatos (à esquerda) e F68 e sulfatos (à direita).	37
Figura 18	Comparação dos coeficientes de partição do pentacianonitrosilferrato (à esquerda) e hexacianoferrato (à direita) com sal de sódio em diferentes polímeros.	38
Figura 19	Coeficiente de partição do nitroprussiato (à esquerda) e do hexacianoferrato (à direita) em sistemas de PPG.	39
Figura 20	Coeficiente de partição do nitroprussiato (à esquerda) e do hexacianoferrato (à direita) em função da diferença de água da fase inferior pela fase superior com polímeros e sulfato de sódio a 25°C.	40
Figura 21	Coeficiente de partição dos ânions em função da diferença de água da fase inferior pela fase superior em sistemas formados por PPG 425+MgSO4 a 25°C.	41
Figura 22	Espectro de infravermelho do estiramento do grupo NO em água (—) e em solução de PPG 425 85% (—).	42
Figura 23	Frequência de estiramento do grupo NO em função da concentração de polímero.	43
Figura 24	Correlação entre a variação da frequência de estiramento ou e o módulo da variação da energia de transferência do nitroprussiato em SAB formado por PPG 425 em função da concentração de polímero ou diferença de polímero entre as fases.	44
Figura 25	Correlação entre a variação da frequência de estiramento ou e o módulo da variação da energia de transferência do nitroprussiato em SAB formado por L35 em função da concentração de polímero ou diferença de polímero entre	44

as fases.

Figura 26 Correlação entre a variação da frequência de estiramento ou e o módulo da variação da energia de transferência do nitroprussiato em SAB formado por F68 em função da concentração de polímero ou diferença de polímero entre as fases. 45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Combinações de espécies capazes de gerar SAB.	5
Tabela 2	Solutos particionados em SAB.	12
Tabela 3	Coefficientes de partição de íons metálicos, utilizando ou não extratantes, em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG 2000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	13

RESUMO

MARTINS, João Paulo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Partição de cianocomplexos em sistemas aquosos bifásicos com diferentes balanços hidrofílico-lipofílicos.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Orientadores: Maria do Carmo Hespanhol da Silva e Luis Antônio Minim.

Foram obtidos diagramas de fase de sistemas aquosos bifásicos gerados pela mistura de F68 e sais de sulfato (lítio, sódio e magnésio); L35 e sulfato de magnésio. Todos os diagramas foram construídos a 25°C. Para os sistemas formados por F68 e sulfatos notou-se a seguinte seqüência na capacidade em induzir a segregação de fase: $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4$. Os sistemas de L35 e PPG 425 formado com a mistura de sulfatos apresentaram a mesma binodal, sendo que não houve uma maior capacidade de nenhum sal em induzir separação de fases. O comportamento de partição dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ foram estudados nestes SAB's formados por copolímeros triblocos e em SAB's formados por PPG. Copolímero tribloco é uma molécula do tipo PEO-PPO-PEO em que PEO e PPO refere-se à poli(óxido etileno) e de poli(óxido propileno), respectivamente. Os coeficientes de partição para ambos os ânions foram investigados em função da espécie salina, comprimento da linha de amarração (CLA) e hidrofobicidade das fases. Uma forte dependência da espécie eletrolítica (sais de sulfato) foi observada, sendo que o coeficiente de partição de ambos os ânions segue a ordem: $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$. A seqüência dos coeficientes de partição é PPG < L35 < F68 < PEO para ambos os ânions. Entretanto, o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ tem coeficientes de partição maiores do que o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em todos SAB's estudados. A banda de estiramento no infravermelho (IV) do grupo NO mostrou ter a mesma variação em função da concentração mássica dos polímeros. Este resultado sugere que as interações PPG-NO e PEO-NO tenham a mesma magnitude, sugerindo, portanto que os diferentes coeficientes de partição nos sistemas podem ser explicados baseados na diferentes contribuições entrópicas que cada sistema possui, bem como, as diferentes auto-energias da fase do sistema.

ABSTRACT

MARTINS, João Paulo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february 2007.

Cyanocomplexes partitioning in aqueous two-phase system with different hydrophilic-lipophilic balances. Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Maria do Carmo Hespanhol da Silva and Luis Antônio Minim.

Liquid-liquid equilibrium data of aqueous two-phase systems (ATPS) composed by F68 + lithium sulfate, F68 + sodium sulfate, F68 + magnesium sulfate and L35 + magnesium sulfate were determined at 298,15K. It was noticed that systems formed by F68 and sulfates presented the following sequence of phase segregation: $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4$. Systems formed with L35 and PPG 425 and sulfates mixtures showed the same bimodal curve, with no preference to induce phase separation as compared with the salts. The partitioning behavior of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions was investigated in ATPS formed by F68(triblock copolymer)+sulfate salts (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , and MgSO_4), L35(triblock copolymer)+sulfate salts, PPG 425+sulfate salts. Triblock copolymer is a molecule of the type PEO-PPO-PEO, in which PEO and PPO are poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide), respectively. The partitioning coefficients for both anions were investigated as a function of saline species, tie line length (TLL), hydrophobicity of the macromolecules and presence or absence of the NO group in the compounds. A strong dependence of the salt species (sulfate salts) was observed. The partitioning coefficient for both anions follows the order: $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$. The relative order of the partitioning coefficient is $\text{PPG 425} < \text{L35} < \text{F68} < \text{PEO}$ for both anions. However, the anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ has partition coefficients which are larger than those of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in all ATPS studied. The infrared stretching band (IR) of the NO group was quite sensitive to the presence of macromolecules (copolymer or PPG 425), suggesting that the NO group has a strong effect upon $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ anion partitioning behavior. The variation of the NO stretching band as a function of the macromolecule concentration is the same for all polymers and copolymers mentioned previously. It is suggested that the interactions between PPG-NO and PEO-NO are equivalent. The differences found between the polymers and copolymers can be attributed to the different

entropic contributions of the top and bottom phases of the system, as well as to the differences in enthalpic content of the system.

1 - Introdução

Processos de separação estão presentes em toda indústria química, alimentícia e farmacêutica, sendo assim necessário uma atenção especial em relação ao impacto ambiental causado pela manipulação de substâncias químicas utilizadas em inúmeros processos industriais. Sistemas de extração líquido-líquido (ELL) clássicos são amplamente usados pelas indústrias para eventos de purificação, extração e pré-concentração de compostos de interesse econômico e geralmente empregam solventes orgânicos que são extremamente tóxicos, cancerígenos e inflamáveis [1].

A preocupação constante dos governos, a nível mundial, com o meio ambiente e com bem estar da sociedade, tem levado a criação de leis ambientais extremamente rígidas a fim de minimizar os danos causados ao planeta. A comunidade científica não tem poupado esforços para encontrar técnicas alternativas e economicamente viáveis para reduzir a utilização de produtos nocivos ao homem e ao ecossistema [2].

Neste contexto os sistemas aquosos bifásicos (SAB's) surgem como uma ferramenta alternativa para substituir métodos de extração líquido-líquido clássicos. Os SAB's possuem uma grande vantagem por serem constituídos em sua grande parte por água, sendo que os demais constituintes formadores (polímeros e sais inorgânicos) possuem toxicidade tecnicamente nula e não são inflamáveis, o que torna esse sistema de extração ambientalmente seguro. Além disso, seus constituintes são comercialmente acessíveis e de baixo custo [3]. Tais sistemas têm um enorme potencial para extração e separação de biopartículas, moléculas orgânicas e íons metálicos, entretanto, a compreensão dos mecanismos de formação e dos processos de partição ainda representa um grande desafio.

Este presente trabalho tem como objetivo entender o comportamento de partição de íons metálicos, contribuindo assim, para a elaboração de modelos no futuro capazes de prever a partição de partículas utilizando sistemas aquosos bifásicos.

1.1- Sistemas Aquosos Bifásicos

Quando duas soluções aquosas de polímeros quimicamente distintos ou um polímero e um sal inorgânico são misturados em certas condições de composição, pressão e temperatura ocorre um fenômeno de segregação, formando duas fases, isto é, duas regiões com propriedades termodinâmicas intensivas distintas [4].

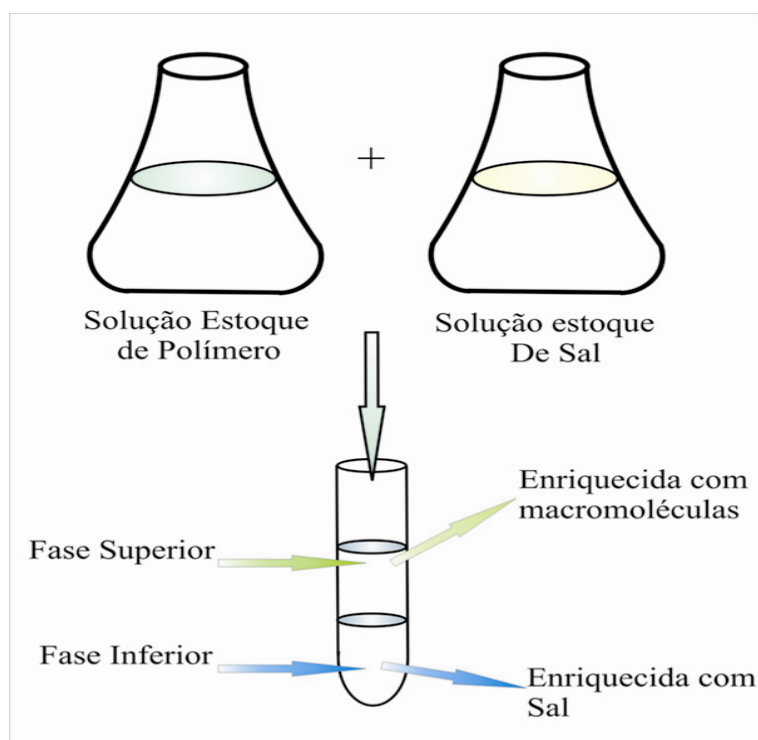


Figura 1: Esquema para obtenção de um SAB composto por polímero e sal.

Após a mistura dos componentes, espera-se o alcance do equilíbrio termodinâmico e o tempo para chegar a tal condição varia de acordo com a combinação das espécies químicas formadoras do sistema. A análise química das fases mostra claramente uma preferência do polímero pela fase superior, enquanto a espécie salina tende a permanecer na fase inferior [5-7]. Este resultado experimental implica que a energia livre de Gibbs do sistema será menor quanto menor for o número de interações sal-polímero e como a distribuição dos componentes formadores do sistema é efetuada a pressão e

temperatura constante, a energia livre de Gibbs do sistema dependerá unicamente da composição das fases conforme pode ser observado nas equações de 1-13.

$$G = G(T, P, n_a, n_b, \dots, n_z) \quad (\text{eq. 1}).$$

Onde G é energia livre, T é a temperatura, P é a pressão e n_a, n_b, \dots, n_z correspondem as diferentes quantidades de substâncias de cada espécie.

A diferencial total da equação 1 fornece:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_a, n_b, \dots, n_z} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_a, n_b, \dots, n_z} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_b, \dots, n_z} dn_a + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b}\right)_{T, P, n_a, \dots, n_z} dn_b + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_z}\right)_{T, P, n_a, \dots, n_b} dn_z \quad (\text{eq. 2}).$$

Rearranjando a equação 2, tem-se:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i dn_i \quad (\text{eq. 3}).$$

Como a pressão e a temperatura em que ocorre o processo de separação de fases são constantes, o primeiro e o segundo termo da equação serão iguais a zero e a equação 3 se transforma:

$$dG = \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i dn_i \quad (\text{eq. 4}).$$

A equação 4 mostra, de maneira simplificada, a dependência da energia livre com a composição do sistema. A equação 4 pode ser rearranjada para um sistema com uma maior quantidade de fases (equação 5).

$$G = \sum_{\delta=1}^{\gamma} \sum_{i=1}^{\beta} n_i^{(\delta)} \mu_i^{(\delta)} \quad (\text{eq. 5}).$$

Deve-se lembrar que número de componentes e a quantidade de substância são constantes nas fases (equação 6).

$$\sum_{\delta=1}^{\varphi} n_i^{(\delta)} = n_i = \text{constante} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, \beta) \quad (\text{eq. 6}).$$

Diferenciando a equação 5, obtém-se:

$$dG = \sum_{\delta=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^{\beta} \mu_i^{(\delta)} dn_i^{(\delta)} + \sum_{\delta=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^{\beta} n_i^{(\delta)} d\mu_i^{(\delta)} \quad (\text{eq. 7}).$$

Substituindo a relação de Gibbs-Duhem (eq. 8)

$$\sum_{i=1}^{\beta} n_i^{(\delta)} d\mu_i^{(\delta)} = 0 \quad (\text{eq. 8}).$$

na equação 7 tem-se:

$$dG = \sum_{\delta=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^{\beta} \mu_i^{(\delta)} dn_i^{(\delta)} = \sum_{\delta=1}^{\varphi-1} \sum_{i=1}^{\beta} \mu_i^{(\delta)} dn_i^{(\delta)} + \sum_{i=1}^{\beta} \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)} \quad (\text{eq. 9}).$$

Diferenciando a equação 6, obtém-se:

$$\sum_{\delta=1}^{\varphi} dn_i^{(\delta)} = 0 \quad \text{ou} \quad dn_i^{(\varphi)} = -\sum_{\delta=1}^{\varphi-1} dn_i^{(\delta)} \quad (\text{eq. 10}).$$

Substituindo a equação 10 na equação 9 e lembrando que na condição de equilíbrio $dG = 0$, tem-se:

$$dG = \sum_{\delta=1}^{\varphi-1} \sum_{i=1}^{\beta} [\mu_i^{(\delta)} - \mu_i^{(\varphi)}] dn_i^{(\delta)} = 0 \quad (\text{eq. 11}).$$

Da equação 11 chega-se a relação 12:

$$\mu_i^{(\delta)} = \mu_i^{(\varphi)} \quad (i = 1, 2, \dots, \beta \text{ e } \delta = 1, 2, \dots, \varphi - 1) \quad (\text{eq.12}).$$

A equação 12 revela que o potencial químico de um dado componente será igual em todas as fases no equilíbrio termodinâmico. Para um sistema bifásico (Fase Superior (FS), Fase inferior (FI) e Interface (IT)) formado por polímero (P), sal (S) e água (w) a equação 12 implica que o equilíbrio só será alcançado no momento em que o potencial de cada um dos compostos for igual em cada fase (equação 13):

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_P^{(FS)} = \mu_P^{(IT)} = \mu_P^{(FI)} \\ \mu_S^{(FS)} = \mu_S^{(IT)} = \mu_S^{(FI)} \\ \mu_w^{(FS)} = \mu_w^{(IT)} = \mu_w^{(FI)} \end{array} \right\} \quad (\text{eq.13}).$$

A literatura descreve uma grande quantidade de combinações de substâncias químicas capazes de originar um SAB's. Estas combinações são obtidas por tentativa e erro, uma vez que não há uma teoria capaz de prever quais relações entre as espécies químicas resultariam na segregação de fases e conseqüente formação destes sistemas. A tabela 1 descreve algumas combinações de polímeros + polímeros e polímeros + sais que formam SAB's .

Tabela 1. Combinações de espécies capazes de gerar SAB's.

Componente 1	Componente 2	Ref
PEO, L35, F68, PPG	Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	[6-9]
PEO	Cashew-Nut Tree Gum, Dextrana, Maltodextrina	[10-12]
Caseína	Dextrana, Pectina, Amilopectina, Ficoll	[13]
PEO (600, 1000, 1500, 2000, 3350, 8000)	Citrato de Sódio	[14-15]

Estudos realizados por da Silva e Loh [16], buscando entender os mecanismos de formação de SAB's, mostraram que a contribuição entálpica para sistemas formados por polímero+eletrólitos são bastante relevantes, enquanto que para sistemas formados por polímero+polímero tem uma relevância menor. Entretanto, em ambos os sistemas a segregação das fases ocorre com um aumento entálpico e isto faz com que a formação dos SAB's seja dirigida por fatores de natureza entrópica. Apesar dos esforços de muitos pesquisadores, os motivos pelo qual há a formação de duas fases em tais sistemas, diante de condições termodinâmicas específicas, ainda não é bem conhecido e por isso é necessário que não se poupem esforços para mapear como ocorrem as interações intermoleculares nestes sistemas a fim de elucidar o mecanismo que envolve a formação dos SAB's.

A composição destes sistemas poliméricos geralmente é representada por diagramas de fases, podendo ser triangular ou retangular, sendo o do tipo retangular representado pela figura 2.

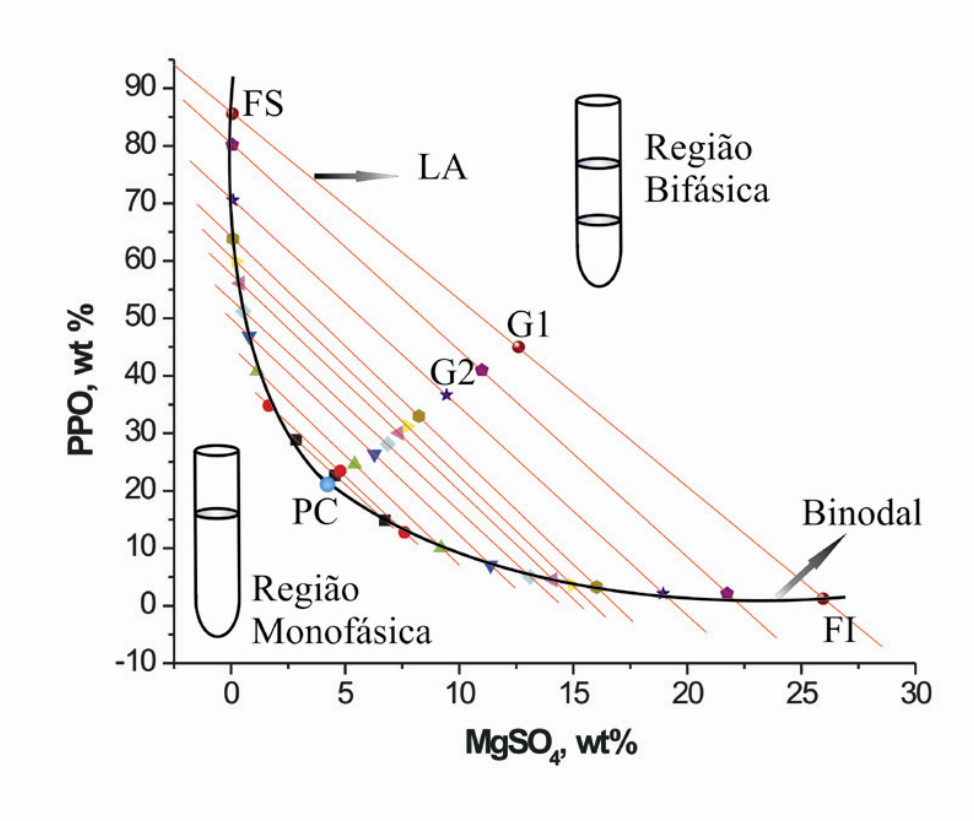


Figura 2: Representação esquemática de um diagrama de fases retangular.

Os diagramas de fase podem ser expressos por diversas unidades, porém é comum expressá-lo em percentuais mássicos. O diagrama pode ser dividido basicamente em duas regiões, sendo que a região situada acima da linha binodal fornece sistemas bifásicos e abaixo da mesma o sistema se mantém unifásico. A posição da binodal no diagrama modifica com vários fatores, dentre eles a massa molar do polímero, temperatura, pH e espécie eletrolítica [17]. A binodal descreve os pontos de máxima composição que um sistema permanece unifásico e representam a composição das fases superiores e inferiores de uma determinada linha de amarração (LA). A linha de amarração esta limitada pelo ponto FS, que expressa à composição da fase superior e pelo ponto FI, que representa a composição da fase inferior. O ponto G1 expressa uma dada composição global

do sistema da linha de amarração limitada por FS e FI. O ponto G2 pertence à outra linha de amarração que possui FS e FI com composições diferentes das discutidas anteriormente. Uma mesma linha de amarração pode ter N valores de composições globais, entretanto, ao obtermos sistemas cuja composição global esteja localizada na região central da linha de amarração, obter-se-á sistemas com volumes de fases idênticas, sendo assim a escolha de uma dada composição poderá fazer com que o sistema obtenha mais fase rica em polímero, para o caso em que a composição global tenha uma concentração polimérica maior que aquela obtida pelo ponto médio da linha de amarração, ou uma maior quantidade de fase rica em eletrólitos, para o caso em que composição polimérica seja menor que o valor médio da linha de amarração.

O tamanho ou comprimento desta linha de amarração é um parâmetro termodinâmico importante, pois ela representa o quão distintas são as propriedades termodinâmicas intensivas das fases do sistema e este comprimento pode ser calculado pela equação 14:

$$CLA = \sqrt{(C_p^S - C_p^I)^2 + (C_s^S - C_s^I)^2} \quad (\text{eq.14}).$$

em que, C_p^S e C_p^I são as concentrações de polímero na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_s^S e C_s^I são as concentrações do sal na fase superior e inferior, respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases.

A análise de uma grande parte dos diagramas de fase reportados pela literatura revela que as linhas de amarração são paralelas entre si, porém trabalhos do nosso grupo utilizando copolímeros e PEOs têm mostrado que este paralelismo entre as linhas de amarração não é uma regra para SAB's como propõe Zaslavsky [17]. A inclinação da Linha de amarração (ILA) pode ser facilmente calculada pela equação 15:

$$ILA = \left(\frac{\delta P}{\delta S} \right) \quad (\text{eq.15}).$$

Em que $(\delta P/\delta S)$ expressa à taxa de variação do percentual mássico do polímero em relação à variação do percentual mássico de sal.

Outra relação importante no diagrama de fases é o ponto crítico (PC). Neste ponto não é possível distinguir uma fase da outra, pois as fases detêm propriedades termodinâmicas idênticas. O ponto crítico também se caracteriza por expressar um estado termodinâmico de alta instabilidade e este fato faz com que as propriedades termodinâmicas descritas por ele sofram drasticamente o efeito das flutuações. Este fato é compreensível, uma vez que a média de uma propriedade termodinâmica qualquer terá a mesma magnitude dos desvios da média.

1.2 - Efeito Hidrofóbico

O efeito hidrofóbico se trata de um fenômeno que envolve a agregação espontânea de moléculas em meio aquoso [18]. A figura 3 mostra alguns eventos atribuídos a este fenômeno.

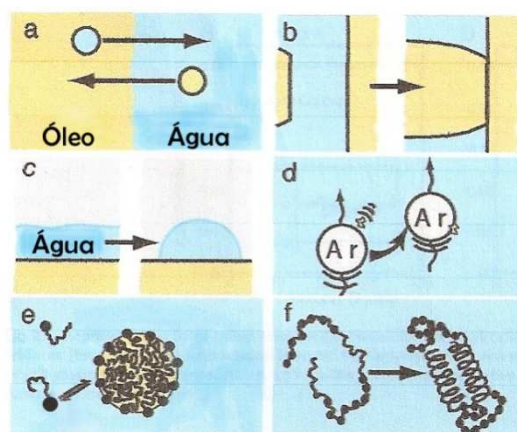


Figura 3: Manifestações do efeito hidrofóbico: (a) Solubilização de compostos hidrofóbicos em água e vice-versa; (b) A forte adesão entre um composto e uma superfície hidrofóbica; (c) Modificação morfológica de líquidos em superfícies; (d) Adsorção de contaminantes hidrofóbicos em interfaces ar-água; (e) Formação de micelas; (f) enrolamento de proteínas.

A figura 3 expressa várias manifestações do efeito hidrofóbico que variam desde a solubilidade de compostos em água até enrolamento de proteínas em

solução aquosa e outros fenômenos. Algumas aplicações tecnológicas, como a remoção de poluentes de água ou ar, são utilizadas baseadas nas interações hidrofóbicas como é ilustrado na figura 3d.

Do ponto de vista molecular, ao inserirmos moléculas de copolímero num meio aquoso, surgirá uma cavidade para alocar estes compostos. As interações solvente-solvente que havia darão lugar às interações soluto-solvente. A parte hidrofóbica do copolímero fará com que as moléculas do solvente formem novas estruturas ao seu redor, perdendo graus de liberdade.

Com o aumento do número de moléculas de copolímeros mais estruturas organizadas serão criadas levando a uma grande perda entrópica do sistema. Ao chegar à concentração em que a energia livre de Gibbs de dissolução seria positiva, as moléculas se agregam.

Isto ocorre através da quebra das estruturas de solvatação das moléculas de água que, conseqüentemente, ganham graus de liberdade, sendo este evento chamado de efeito hidrofóbico. Juntamente com a liberação das moléculas de água ocorre a associação das macromoléculas em agregados. Termodinamicamente, o efeito hidrofóbico é caracterizado pela variação de entalpia de valor positivo e variação entrópica positiva, levando a uma variação de energia livre negativa.

Ao mudarmos os polímeros de um sistema aquoso bifásico, novas configurações e conformações das cadeias poliméricas irão surgir, sendo que haverá diversificação das interações intermoleculares gerando ambientes com diferentes estruturas de solvatação levando a balanços hidrofóbicos/hidrofílicos específicos que variam conforme a espécie polimérica e composição do sistema.

A solubilidade de polímeros como PEO, PPG, L35, F68 sugere uma ordem hidrofóbica: $PPG > L35 > F68 > PEO$, de modo que o PEO possui uma maior solubilidade e como conseqüência é mais hidrofílico. A estrutura destes polímeros pode ser vista na figura 4:

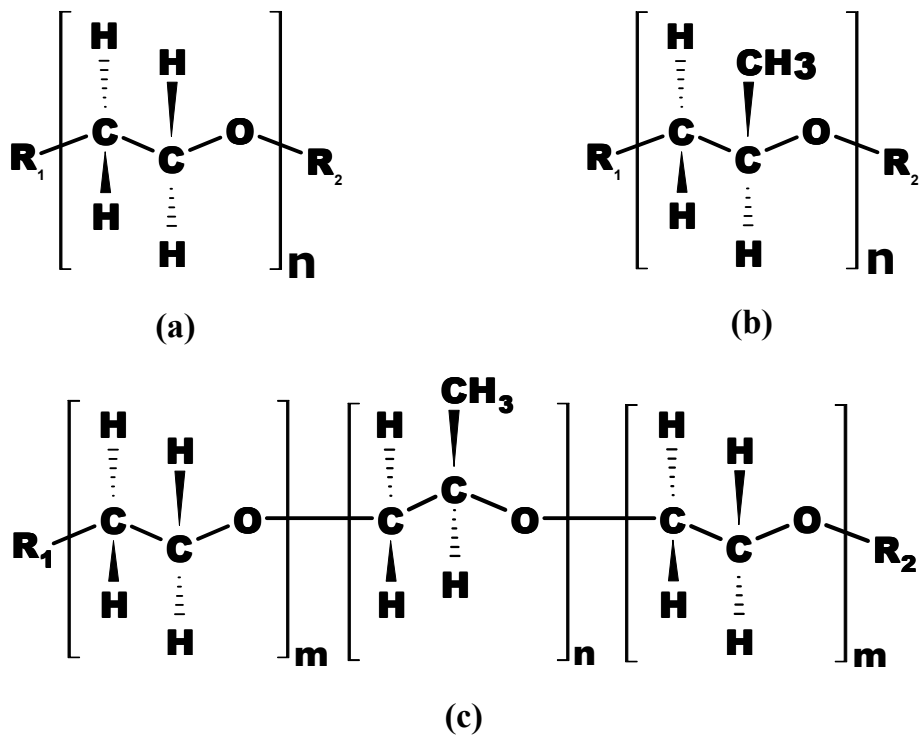


Figura 4: Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno, (b) .óxido de propileno e (c) macromolécula do copolímero tribloco formado por PEO-PPO-PEO.

Então, quando um soluto quando está sofrendo um processo de transferência ele pode diminuir ou aumentar sua transferência para uma das fases de acordo com a energia da fase, a disponibilização de sítios interação no polímero e as configurações do sistema. Para exemplificar, se tivermos um ânion que interagem com os segmentos do polímero ele pode ser afetado pela hidrofobicidade da fase, pois quanto maior a hidrofobicidade da fase menor será o número de sítios de interação, pois as macromoléculas estarão mais agregadas, levando a um menor coeficiente de partição.

1.3- Aplicação de sistemas aquosos bifásicos na extração de partículas.

A descoberta dos SAB's foi em 1896 quando Beijerinck misturou soluções aquosas de gelatina + ágar e notou que em certas concentrações e temperatura a mistura das soluções promovia um turvamento e ao deixar o sistema em repouso, observou a formação de duas fases com composições distintas [19].

Somente em 1956 surgiu de fato a primeira aplicação de SAB's para separação de materiais de interesse bioquímico, sendo que estas aplicações foram descobertas pelo sueco Per Ake Albertsson. Ele observou que as biopartículas extraídas apresentavam uma grande estabilidade e isso estava associado ao fato de que o alto teor de água presente nas fases simulava o ambiente de origem das biopartículas [20].

A distribuição do soluto ou espécie química entre as fases pode ser expressa matematicamente pela equação 16:

$$K = \frac{[EQ]_S}{[EQ]_I} \quad (\text{eq. 16}).$$

Em que K é denominado coeficiente de partição, $[EQ]_S$ e $[EQ]_I$ são, respectivamente, a concentração das espécies química na fase superior e inferior. É importante lembrar que esta equação só pode ser usada caso a concentração do soluto a ser particionado seja infinitamente pequena, pois desta forma a atividade do soluto terá valor equivalente a concentração.

Os trabalhos de Albertsson despertaram o interesse de muitos cientistas em todo mundo e isto pode ser comprovado pelo grande número de publicações utilizando sistemas aquosos bifásicos para extração de proteínas, aminoácidos, bactérias, vírus e uma infinidade de materiais de interesse bioquímico. A tabela 2 mostra algumas aplicações de extração e os SAB's utilizados.

Tabela 2. Solutos particionados em SAB's.

Sistemas Aquosos Bifásicos Utilizados	Soluto particionado	Ref
PEO + K ₂ HPO ₄	BSA	[21]
PEO + Citrato de Sódio	α-Ig, β-Ig	[22]
PEO + K ₃ PO ₄ ou MgSO ₄	β-Ig, antitripsina, caseína	[23]
PEO + Na ₂ SO ₄	Amiloglucosidase	[23]
PEO-PPO-PEO + Tampão de Fosfato	Insulina	[24]
Dextrana + Ficoll	HSA	[17]

A partir da década de 80 os SAB's deixaram de ser um sistema aplicado apenas a extração de biopartículas e passaram a ser utilizados na extração de íons metálicos [25].

Podemos identificar três linhas de estudos envolvendo a extração de íons metálicos nos SAB's [26]:

1. Partição de íons metálicos envolvendo extratantes e aditivos;
2. Utilização de agentes complexantes iônicos e aditivos;
3. Partição sem uso de qualquer agente extratante ou complexante.

O termo agente extrator ou simplesmente extrator refere-se a uma espécie química (neutra ou iônica) que é responsável pela extração do íon metálico de uma fase para a outra. Já um complexante (espécie molecular ou iônica) promove a extração do íon metálico devido à formação de um complexo metálico, que tem afinidade pela fase de interesse. Neste caso, pode-se afirmar que o complexante é um agente extrator, mas nem sempre o inverso se aplica. Exemplo disso é quando o agente extrator transfere o íon metálico para a fase de interesse, simplesmente, como seu contra íon [1].

O coeficiente de partição de sais inorgânicos do grupo I e II (Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) aparenta ter uma relação linear com o $\Delta_{\text{Hid}}H$, entretanto exibem um coeficiente de partição pequeno ($K < 1$) em sistemas formados por PEG 2000 + NaOH [27].

O uso de extratantes pode aumentar significativamente o coeficiente de partição de íons metálicos em SAB's e o uso destas espécies está correlacionado na tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes de partição de íons metálicos, utilizando ou não extratantes, em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG 2000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Íons Metálicos	Extratantes (concentração)	K
Th⁴⁺	Ausente	0, 040
UO²⁺	Ausente	0, 082
Pu⁴⁺	Ausente	0, 023
Am³⁺	Ausente	0, 013
Th⁴⁺	10 ⁻³ M Alizarina complexona	610
UO²⁺	10 ⁻³ M Alizarina complexona	0, 30
Pu⁴⁺	10 ⁻³ M Alizarina complexona	280
Am³⁺	10 ⁻³ M Alizarina complexona	0, 10
Th⁴⁺	10 ⁻³ M Alaranjado de Xilenol	510
UO²⁺	10 ⁻³ M Alaranjado de Xilenol	0, 14
Pu⁴⁺	10 ⁻³ M Alaranjado de Xilenol	28
Am³⁺	10 ⁻³ M Alaranjado de Xilenol	0, 02
Th⁴⁺	5.10 ⁻⁴ M de Arsenazo III	870
UO²⁺	5.10 ⁻⁴ M de Arsenazo III	250
Pu⁴⁺	5.10 ⁻⁴ M de Arsenazo III	440
Am³⁺	5.10 ⁻⁴ M de Arsenazo III	0, 38

Pode-se observar que o uso do extratante Arsenazo III propiciou um aumento de aproximadamente 22000 vezes no coeficiente de partição do íon Th^{4+} . Entretanto, a variação do pH do sistema afeta drasticamente, diminuindo a partição dos íons, e isto foi observado ao diminuir o pH de 4 para 2 no sistema em que o extrator era o Arsenazo III [28].

Os complexantes denominados éter 15-coroa-5, éter 12-coroa-4 e éter 18-coroa-6 foram também utilizados para a extração dos íons alcalinos, alcalinos terrosos e actínídeos, em SAB's compostos de polímeros e eletrólitos [29, 30]. Entretanto, esses complexantes transferem-se muito pouco para a fase rica em polímero, razão pela qual fornecem baixos valores para a extração de diversos íons.

Um fato relevante é que para os íons Am^{3+} , Pu^{4+} , Pu^{6+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Cs^+ e Ba^{2+} o extrator éter 18-coroa-6 se mostrou mais eficiente na extração que o complexante éter 15-coroa-5 [31]. A eficiência desses extratores geralmente é aumentada pela adição de NaNO_3 ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) na solução estoque salina do sal formador do sistema. Variáveis como a concentração de ácidos adicionados e a natureza do eletrólito formador dos SAB também influenciam a extração de íons utilizando éter coroa.

O comportamento de partição de outros íons como Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Li^+ foram estudados em sistemas formados por PEG e Na_2SO_4 na presença de SCN^- ou I^- . Os resultados mostraram que a adição de tiocianato ao meio aumenta significativamente a extração destes metais à medida que se aumenta a concentração do extratante chegando à extração de aproximadamente 100% para Zn^{2+} e Cu^{2+} . O uso do iodeto se mostrou pouco eficiente na extração destes íons com exceção da espécie Cd^{2+} que apresentou praticamente 100% de extração e este fato revelou a seletividade no processo de extração de Cd^{2+} usando Iodeto como extratante [3].

Este aumento no coeficiente de partição pode ser explicado pela interação do agente extratante com a fase rica em polímero, sendo este um parâmetro de suma importância na escolha do agente extratante.

Outro requisito para escolha de um extratante é que o complexo formado com o metal seja estável em ambas as fases do sistema. Este requerimento deve ser lembrado, pois dissociações do complexo metal-extratante podem ocorrer durante o processo de transferência entre as fases devido às diferentes propriedades termodinâmicas das mesmas [17].

Fica claro que o uso de extratantes e complexantes é uma ferramenta de extrema utilidade para extração de metais em SAB's, uma vez que a maioria das espécies iônicas metálicas tendem a permanecer na fase rica em eletrólitos [32].

Na década de 90 um grupo de pesquisadores liderados por Rogers descobriram o íon metálico, o ânion pertecnetato, que tinha um comportamento diferenciado de partição em sistemas aquosos, por se distribuir preferencialmente na fase rica em polímero, sem o uso de extratantes ou complexantes [27].

Na presente década, nosso grupo de pesquisa descobriu um segundo composto, o ânion nitroprussiato, que também foge dos moldes tradicionais de partição de íons metálicos e recentemente, um terceiro íon também foi descoberto, o ânion hexanitrito cobaltato.

1.4- Estudos termodinâmicos de partição do ânion $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$.

É comum em todas as áreas da ciência a proposição de modelos que possam esclarecer os mecanismos moleculares dos fenômenos, sejam eles físicos, químicos ou biológicos. Entretanto, o objetivo maior dos pesquisadores é a busca de modelos que possam prever quantitativamente um determinado fenômeno como por exemplo prever o coeficiente de partição de um dado soluto num sistema qualquer. É necessário ressaltar que na maioria das vezes, devido ao grande número de variáveis termodinâmicas associadas a um fenômeno, torna-se muito complexo a elaboração de modelos capazes de prever quantitativamente o resultado de um processo. Todavia, o uso adequado de modelos qualitativamente corretos pode contribuir de maneira significativa para o entendimento destes processos.

Em sistemas aquosos bifásicos, a carência de modelos capazes de prever quantitativamente o comportamento de partição de solutos é um fato. Porém, é compreensível, uma vez que tais sistemas são extremamente complexos.

As teorias que dão suporte ao entendimento da partição de solutos podem ser divididas basicamente em dois grupos. O primeiro grupo se baseia na teoria de Flory-Huggins e o segundo grupo inclui o modelo de expansão do virial.

A primeira teoria usando o modelo de Flory-Huggins para entender os mecanismo de partição foi desenvolvida por Brooks et al [33]. De acordo com esta teoria o comportamento de partição é governado pelo volume molecular dos componentes do sistema e o parâmetro de interação de Flory, χ , que descreve a interação do soluto com o solvente e cada componente da fase polimérica. Esta teoria mostra que o comportamento de partição de proteínas é afetado pela massa molar da proteína ou concentração do polímero no sistema e que a transferência da proteína para fase superior será aumentada caso a massa molar do polímero seja menor. Entretanto, a teoria não é capaz de analisar os efeitos entrópicos de misturas originadas na teoria de Flory-Huggins.

O tratamento teórico usando a aproximação do virial foi proposta por Edmond e Ogston para descrever a separação de fases de misturas poliméricas em ambientes aquosos [34].

Este tratamento propõe que os potenciais químicos do polímero, solvente, sal e soluto a particionar podem ser expressos como função da concentração destes componentes e o segundo coeficiente do virial. Em soluções poliméricas diluídas o segundo coeficiente do virial pode ser avaliado como um parâmetro de interação entre um componente i e outro componente j . Os termos de ordem maior ou igual a três podem representar a interação de três ou mais macromoléculas.

A expansão do virial foi usada para prever o coeficiente de partição de proteínas particionadas em sistemas formados por dextrana-PEO variando a

quantidade de sal. Os resultados preditos pelo modelo estavam em pleno acordo com os resultados experimentais e, portanto foi considerado satisfatório [35].

A limitação do modelo de expansão do virial reside no fato de que os sistemas aquosos bifásicos possuem concentrações variando de 5 a 90% de polímero na fase superior. Esta é, sem sombra de dúvida, uma concentração que do ponto de vista teórico, não se apresenta em regime diluído e desta forma ao utilizar o a expansão do virial não teremos valores reais dos coeficientes que expressam as interações entre os componentes [17]. O outro problema é que ele assume que a atividade da água e do polímero são independentes um do outro.

O comportamento de partição do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ foi explicado a luz da teoria de Haynes e será tratada de maneira mais profunda.

1.5- Comportamento de Partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em SAB's.

Em 2006 da Silva e colaboradores reportaram o comportamento de partição do nitroprussiato (NP), $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, em SAB's formados por PEG 3350 + Li_2SO_4 , Na_2SO_4 ou MgSO_4 e PEG 35000 + Li_2SO_4 , Na_2SO_4 ou MgSO_4 na temperatura de 25°C [36]. O estudo consistiu na medida dos coeficientes de partição nestes sistemas avaliando o efeito da massa molar e dos eletrólitos sobre o coeficiente de partição em função do CLA. A figura 5 mostra o efeito dos eletrólitos sobre o coeficiente de partição do NP.

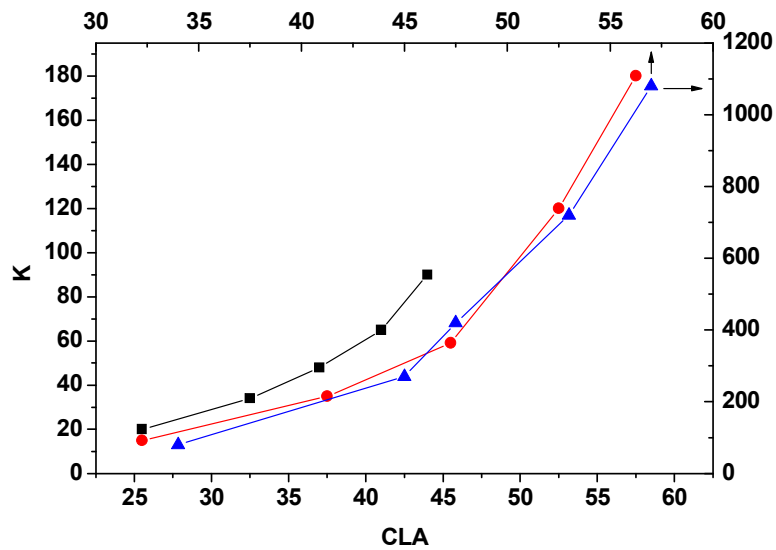


Figura 5: Coeficientes de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em sistemas de PEO 3350 e sulfato de lítio (\blacktriangle) ou sódio (\blacksquare) ou magnésio (\bullet) a 25°C .

A figura 5 mostra a forte influência dos eletrólitos sobre o coeficiente de partição. A ordem de maior transferência do ânion para a fase superior segue a seqüência: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$. A notória diferença entre o coeficiente de partição apresentado pelo sistema PEO + Li_2SO_4 em relação aos demais sistemas pode ser explicado devido à forte interação do Li^+ com os segmentos EOs da macromolécula propiciando a formação de um pseudopolication altamente carregado gerando uma atração eletrostática de alta intensidade entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ e a pseudo-espécie.

O modelo de Haynes et al. [37], baseado na teoria de Flory-Huggins, foi usado para explicar o comportamento de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ e é capaz informar quais são as forças dirigentes envolvidas no processo de transferência deste soluto.

O modelo é dividido em partes de origem entálpica e entrópica. A parte entrópica associada ao processo de transferência do nitroprussiato é dada pela equação 17:

$$\ln K_{NP} = \frac{MM_{NP}}{\rho} \left(\frac{n^S}{V^S} - \frac{n^I}{V^I} \right) \quad (\text{eq.17}).$$

Em que, K_{NP} é o coeficiente de partição do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, MM_{NP} a massa molecular do complexo, ρ é a densidade numérica molecular global do sistema, n^S e V^S representam o número de moléculas residentes na fase superior e o volume que estas ocupam, respectivamente, n^I e V^I mostram a mesma interpretação dada aos termos anteriores, porém referentes a fase inferior do sistema. É necessário ressaltar que se deve ignorar a contribuição entálpica ao analisar a equação 17.

A partição do nitroprussiato para fase rica em polímero nos sistemas estudados não é governada por fatores entrópicos segundo esta teoria. Isto foi facilmente entendido, pois a fase rica em eletrólito detém maior número de moléculas por unidade volume que a fase polimérica e estas relações numéricas fazem com que o termo $\left(\frac{n^S}{V^S} - \frac{n^I}{V^I} \right)$ da equação 17 tenha um valor menor que zero, o que implica em coeficiente de partição menor que 1. Entretanto, os resultados experimentais mostram coeficientes de partição mais altos que 1000 e isto implica que a força motriz seja de origem entálpica segundo este modelo.

A relação entálpica é dada pela equação 18:

$$\ln K = \frac{-MM_{NP}}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\phi_i^S - \phi_i^I) w_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\phi_i^S \phi_j^S - \phi_i^I \phi_j^I) w_{ij} \right] \quad (\text{eq.18}).$$

Sendo Φ_i^S e Φ_i^I as frações volumétricas do componente “i” na fase superior e inferior, respectivamente. Enquanto que w_{ij} ou w_{is} são os pares potenciais efetivos, dado pela equação 19:

$$w_{ij} = z \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}) \right] \quad (\text{eq.19}).$$

Em que w_{ij} é o par efetivo entre os componentes formadores do SAB’s “i” e “j”;

w_{iS} é o par efetivo entre o componente “i” na fase superior ou inferior com o NP;

z é o total de pares potenciais que ocorrem entre os componentes do SAB’s “i” e “j” ou com o NP;

ε_{ij} , ε_{ii} e ε_{jj} são os pares potenciais.

A equação 18 revela dois termos que podem estar relacionados a transferência do NP para a fase rica em polímero.

O primeiro termo, $\left[\sum_{i=1}^3 (\phi_i^S - \phi_i^I) w_{iS} \right]$, revela a energia associada à interação do nitroprussiato com todos os componentes do sistema. Ele irá se transferir para fase onde houver maior quantidade do componente que ele tem maior interação, ou seja, onde a formação do par w_{i-NP} tiver um valor mais negativo.

O segundo termo da equação, $\left[\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\phi_i^S \phi_j^S - \phi_i^I \phi_j^I) w_{ij} \right]$, se refere à diferença do conteúdo entálpico entre a fase superior e inferior. Este conteúdo energético tem sua origem nas interações que os componentes de cada fase realizam entre si. Neste termo estão descartadas as interações do soluto com qualquer um dos componentes das fases.

O termo, $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\phi_i^S \phi_j^S) w_{ij}$, se refere a auto-energia da fase superior. Esta energia esta associada à capacidade de se abrir uma cavidade para alocar o soluto em uma das fases. O soluto irá se transferir para a fase que possuir maior conteúdo entálpico e no caso de SAB’s formados por polímeros + eletrólitos a fase superior possui maior entalpia, pois a maioria das suas interações intermoleculares são do tipo dipolo-dipolo e na fase inferior do tipo íon-dipolo.

Para concluir quais fatores - interação específica com o polímero ou a auto energia da fase - seriam responsáveis pela preferência do nitroprussiato pela fase

polimérica da Silva e colaboradores utilizaram duas sondas moleculares de volume molar aproximadamente iguais ao do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$. Tais sondas foram $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Os resultados de partição destes ânions foram surpreendentes: O $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ apresentou coeficientes que pode ser visto na figura 6:

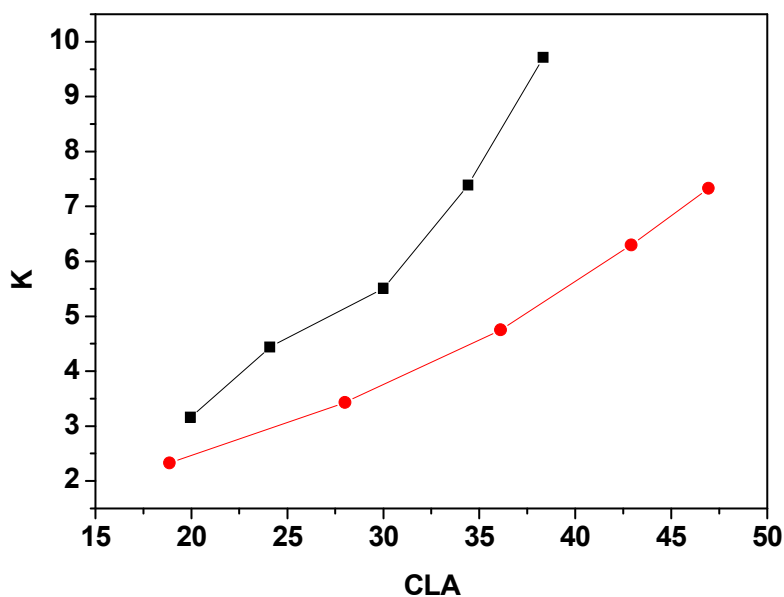


Figura 6: Coeficiente de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em função do CLA em sistemas formados por PEO 35000 + Na_2SO_4 (■) ou MgSO_4 (●) a 25°C .

A figura 6 revela que para os mesmos sistemas em que o $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ foi particionado o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ apresentou coeficientes de partição muito inferiores mostrando que o nitroprussiato se transfere para a fase superior devido a forte interação com o polímero e não devido a auto energia da fase.

O comportamento de partição do $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ [38], nos mesmos sistemas citados anteriormente, foi totalmente distinto dos outros dois ânions, sendo que seu coeficiente de partição foi menor que 1 em todos os CLAs mostrando a tendência de diminuir ainda mais a medida que o CLA aumentava. É interessante analisar que o comportamento de partição deste ânion é explicado

pela parte entrópica da equação de Haynes devido a sua preferência em permanecer na fase rica em eletrólitos, onde possui maior entropia configuracional.

A interação do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ com o polímero foi verificada por outras técnicas como a espectroscopia de infravermelho (IV), aproximação de Van't Hoff e calorimetria de solução.

O espectro de IV foi tirado em várias concentrações de polímero e analisou-se a variação da frequência de estiramento do grupo NO. O espectro revelou que a energia associada à frequência de vibração do grupo NO varia proporcionalmente em relação à variação de energia livre de Gibbs de transferência à medida que se altera a concentração do polímero, enquanto na presença do sal não houve mudança da banda, o que denuncia que a preferência do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em permanecer na fase superior deve ser causada pela interação com grupos EOs da macromoléculas.

A calorimetria de solução e a aproximação de Van't Hoff foram realizadas inicialmente nos sistemas de PEO 1500 + tampão de fosfato (pH = 7) [39] e em seguida foram realizadas nos sistemas de PEO e sulfatos. Os resultados comprovaram que a força motriz no processo de partição do nitroprussiato é de origem entálpica. A figura 7 mostra os resultados obtidos nestas duas técnicas.

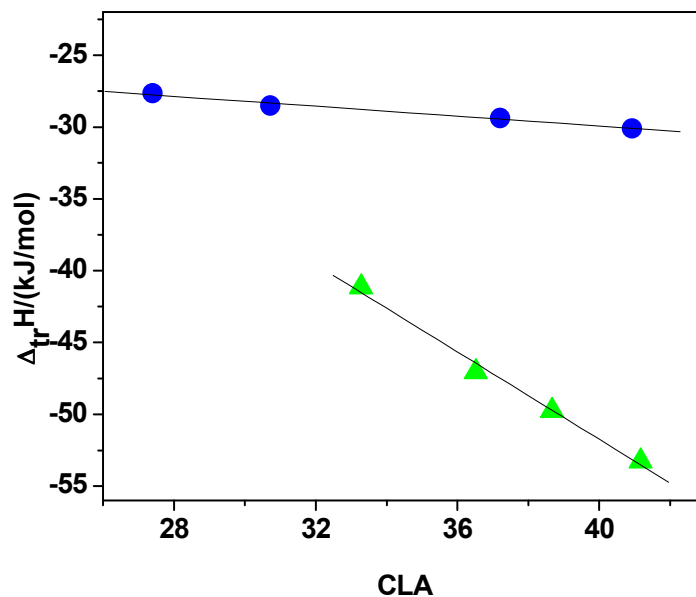


Figura 7: Resultados obtidos por calorimetria (●) e Van't Hoff (▲) do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ em sistemas formados por PEO 1500 + tampão de fosfato.

A figura 7 mostra claramente que quanto maior o valor do CLA mais negativo é o valor do parâmetro entálpico associado à transferência do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$. Esta diminuição do parâmetro entálpico pode ser entendida com base no fato de que o aumento do CLA faz com que a fase superior seja ainda mais rica em polímero e a inferior mais rica em eletrólitos. Desta forma a calorimetria e aproximação de Van't Hoff evidenciam a formação da interação PEO- $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$.

Outros trabalhos do grupo mostraram que a mudança do centro metálico reflete diretamente no comportamento de partição destes cianocomplexos constituídos pelo grupo nitrosil. Os resultados de partição dos complexos estudados seguiram a seguinte ordem de grandeza do coeficiente de partição $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-} < [\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-} < [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ [40]. A explicação sobre esta ordem foi associada à densidade eletrônica sobre o grupo NO, pois desta forma quem possuísse uma menor densidade de elétrons sobre o grupo NO teria uma capacidade de aceitar elétrons oriundos dos grupos EO da macromolécula,

tendo assim um maior coeficiente de partição. O efeito dos contra-íons destes complexos também foi analisado e não apresentou nenhuma consequência sobre o coeficiente de partição. O estudo do coeficiente de partição destes contra-íons apresentou valores decrescentes quanto maior o CLA. Este resultado revela que o ânion particiona para a fase rica em polímero deixando o seu contra-íon na fase inferior, reforçando a idéia da formação do pseudopolication macromolecular.

Observou-se a necessidade de investigar o comportamento de partição dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ diante da mudança dos balanços hidrofóbico-hidrofílicos das macromoléculas a fim de caracterizar como são as interações destes complexos. Utilizaram-se sistemas formados por PEO 1500 ou copolímeros (L35 e F68) e tampão de fosfato nas temperaturas de 5-45°C. Verificou-se, pela estimativa de Van't Hoff, que os processos de transferência de ambos os ânions são exotérmicos e dependem das interações com grupos EO da macromolécula, pois os coeficientes de partição encontrados mostraram a seguinte ordem de grandeza $\text{PEO1500} > \text{F68} > \text{L35}$ em todas as temperaturas estudadas [41]. Os resultados estão diretamente associados ao percentual mássico de grupos EO nas macromoléculas ($\text{PEO1500} = 100\%$, $\text{F68} = 80\%$, $\text{L35} = 50\%$) e coincidem com a ordem anteriormente apresentada reafirmando que a diferença destes balanços de hidrofobicidade/hidrofílicidade influi diretamente no comportamento de partição. Entretanto, são desconhecidas as contribuições de diferentes sais em ambientes mais hidrofóbicos sobre o coeficiente de partição destes ânions.

2- Objetivos

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a contribuição do efeito hidrofóbico no comportamento de partição dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em SAB's. A partição será avaliada diante dos seguintes parâmetros:

1. Copolímeros com diferentes balanços hidrofóbicos/hidrofílicos;
2. Natureza das macromoléculas formadoras dos SAB's;

3. Diferentes tipos de eletrólitos;
4. Concentração dos componentes formadores dos SAB's.

A avaliação destes parâmetros propiciará um maior entendimento das interações destes ânions com os componentes formadores do sistema contribuindo para formulações de modelos que possam prever a partição de íons metálicos e os mais diferenciados tipos de solutos em sistemas aquosos bifásicos.

3- Materiais e métodos

3.1 - Materiais

Os compostos utilizados neste trabalho foram: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ PA (99%), Na_2SO_4 PA (99%) e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA (98%) da empresa Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Os complexos $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ da empresa Merck (Darmstadt, Germany). Os polímeros, PPG ($M_n = 425 \text{ g.Mol}^{-1}$), L35 $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$ ($M_n = 1900 \text{ g.Mol}^{-1}$) e F68 $(\text{EO})_{80}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{80}$ ($M_n = 8400 \text{ g.Mol}^{-1}$) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). A água utilizada neste experimento foi deionizada.

3.2- Titulações turbidimétricas

Os procedimentos para obtenção da spinodal foram similares aos reportados na literatura [36]. Foi pesado 1g de solução concentrada de polímero e adicionava-se de 10 em 10 μL da solução concentrada de sal, com uma pipeta automática modelo Finnipette da Labsystems (Helsinki, Finlândia), até que se obtivesse um turvamento da solução. Após cada turvamento, adicionavam-se 100 μL de H_2O para que a solução se tornasse límpida. Todas as pesagens deste trabalho foram realizadas numa balança BP210S ($d=0,1\text{mg}$) da Sartorius AG (Gottingen, Alemanha). Todo o procedimento de titulação turbidimétrica foi conduzido num banho termostático modelo CT54HT da Schott Geräte GMBH (Alemanha) a $25,00 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3- Obtenção e quantificação dos diagramas de fases

A partir da spinodal foram preparados cinco pontos globais para cada par de F68+sulfatos e L35+MgSO₄. Partiu-se de soluções concentradas de polímero e sal as quais foram misturadas quantitativamente em tubos de centrífuga de modo que a massa total do sistema fosse 40 g e em seguida foram colocadas num banho termostático a 25 °C. O tempo de equilíbrio é diferente para cada par polímero-sal, sendo que para F68 + Na₂SO₄ ou MgSO₄, o tempo de equilíbrio foi de 72 horas e para F68+Li₂SO₄ foi de 96 horas. Para o sistema L35+MgSO₄ foi observado um tempo de 72horas. O tempo de equilíbrio é proporcional a massa total do sistema e foi determinado pelo acompanhamento da concentração dos componentes em ambas as fases ao longo do tempo. A quantificação do sal foi feita através de um condutivímetro da Schott Geräte, em baixas concentrações (10⁻³ a 10⁻⁴ mol.L⁻¹) e também foi quantificado via absorção atômica com um equipamento da Varian. A concentração em massa das fases (%copolímero +%sal) foi determinada por medidas de índice de refração com o equipamento Abbe Refractometer da Analytik Jena (Konrak, Zwse, Jena) acoplado a um banho Thermo Haake 003-5007 (Karlsruhe, Alemanha). A composição da água foi tomada como complementar à concentração em massa das fases. A concentração de copolímero nas fases foi determinada pela diferença entre a concentração em massa presente nas fases e a concentração em massa do sal. Na quantificação do sistema formado por PPG utilizou-se a liofilização, sendo que o percentual de polímero nas fases foi encontrado subtraindo-se os percentuais de água e sal.

3.4- Partição do Nitroprussiato e Hexacianoferrato

Os SABs para partição destes ânions foram preparados, em diferentes CLAs, a partir de soluções estoque de sal e polímeros de modo que a massa total do sistema fosse 40 g. Esperou-se o alcance do equilíbrio termodinâmico e coletaram-se as fases superior e inferior com seringas descartáveis de 20 mL.

Em seguida foram colocados 2,5 g de cada fase em tubos de ensaio com septos na parte inferior selados com silicone. A cada tubo foram adicionados 10 mg de nitroprussiato ou hexacianoferrato. Os tubos de ensaio foram fechados com rolhas, ensacados e enrolados com papel alumínio para evitar a decomposição dos complexos devido a sua fotolabilidade. Em seguida, os sistemas foram postos em um banho termostático ($25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$) por 48 horas quando o polímero utilizado foi o F68 ou L35+ Na_2SO_4 ou MgSO_4 e 72 horas para L35 ou F68 + Li_2SO_4 . Para os sistemas formados por PPG + sais de sulfato o tempo de equilíbrio foi de 72 horas. As fases superiores foram coletadas com seringas de 1 ml e as inferiores com seringas de 3 mL através do septo selado com silicone. Isto evita contaminação da fase inferior pela superior. As leituras de absorvância se deram a 265 nm e 302 nm para o nitroprussiato e o hexacianoferrato, respectivamente, utilizando um espectrofotômetro Cary 50 Probe da Varian (Mulgrave, Victoria, Austrália). Realizou-se a leitura dos brancos das fases sem NPS. Todas as determinações foram feitas com triplicatas. O coeficiente de partição foi obtido pela razão das absorvâncias das fases superior e inferior.

3.5- Determinação das $\nu(\text{NO})$ em soluções de F68, L35 e PPG

Foram preparadas soluções aquosas de NPS com diferentes concentrações de L35 (0 - 100% m/m), F68 (0 - 40% m/m) e PPG (0 - 100% m/m) e as leituras foram realizadas no equipamento FT IR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconsfield Bucks, Inglaterra). Foram utilizadas células de CaF_2 para tal procedimento. Foi analisada a mudança da frequência de estiramento do grupo NO em função da concentração dos polímeros.

4- Resultados e Discussão

4.1- Estudo dos diagramas de fases

Foram determinados experimentalmente os diagramas de fases dos sistemas formados por F68/MgSO₄, F68/Na₂SO₄, F68/Li₂SO₄, L35/MgSO₄. Os demais dados de equilíbrio utilizados neste trabalho foram obtidos da literatura [7-9].

A figura 8 mostra os diagramas de F68 formado pela combinação dos sais de sulfato citados anteriormente.

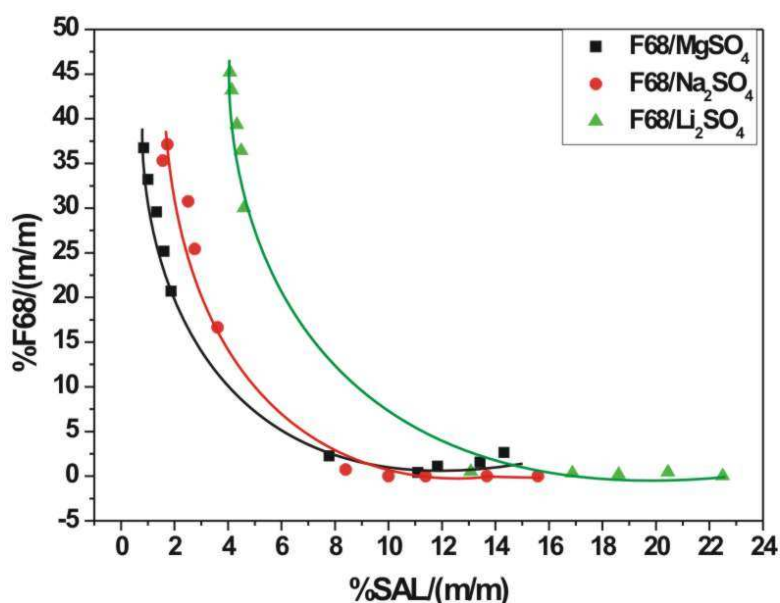


Figura 8: Diagramas de fases a 25°C para SAB's formados por F68 e diferentes sulfatos: (■) MgSO₄, (●) Na₂SO₄, (▲) Li₂SO₄.

Os resultados apresentados na figura 8 mostram que existe uma relação entre a segregação de fases e o eletrólito, sendo que a tendência em induzir a formação de fases segue a seguinte ordem: MgSO₄ > Na₂SO₄ > Li₂SO₄.

Esta ordem foi também observada por da Silva e Colaboradores nos sistemas formados por PEO 3350 e 35000 [36]. Provavelmente, esta mesma tendência observada nos sistemas de F68 se deve ao fato de que a razão de grupos EO/PO seja bastante elevada se assemelhando ao comportamento do

próprio poli(óxido de etileno), que é formado somente por unidades EO. Como o ânion dos sais é o sulfato, esta tendência só pode ser explicada baseada no comportamento interacional dos cátions com a macromolécula. Segundo da Silva e Loh [16], estas diferentes propriedades de indução de fase estão associadas às interações destes cátions com segmentos EO da macromolécula. Tais grupos etilênicos interagem com os cátions via par de elétrons livres do oxigênio fazendo com que haja liberação de moléculas de água que antes os solvatavam. Esta liberação faz com que o processo seja governado entropicamente. A adição de mais eletrólito faz com que a interação cátion-polímero continue até que ocorra uma saturação dos sítios na cadeia polimérica. Neste ponto, íons adicionados ao sistema só poderão interagir com moléculas de água, diminuindo o grau de liberdade translacional das mesmas, impedindo que ocorra o aumento da entropia, levando assim o sistema a separar fase. Neste contexto, a maior eficiência apresentada pelo sódio e magnésio em relação ao lítio pode ser atribuída à diferença na interação com os grupos EO da espécie macromolecular.

Esta ordem de segregação de fases não foi observada nos sistemas de L35 + sulfatos e PPG 425 + sulfatos, como pode ser visto na figura 9:

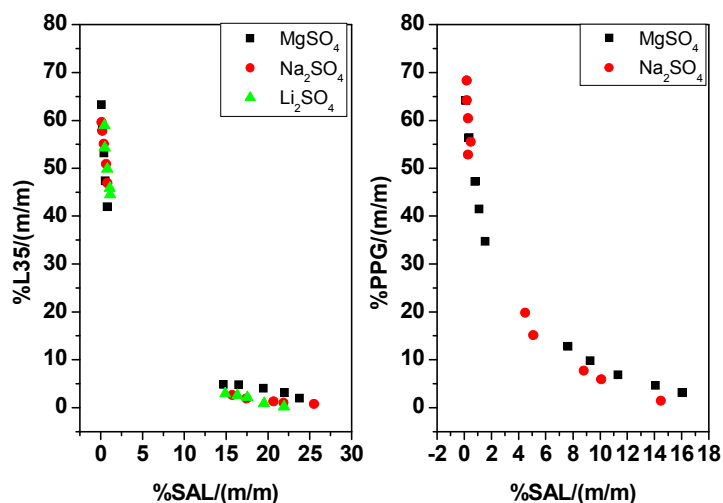


Figura 9: Comparação mostrando o efeito do eletrólito em diagramas de L35 (à esquerda) e PPG425 (à direita) a 25°C.

Conforme é mostrado na figura 9 a mudança do eletrólito praticamente não altera a linha binodal e este fato pode estar relacionado à maior hidrofobicidade do L35 e PPG 425 diante do copolímero F68. A maior hidrofobicidade destes polímeros faz com que a diferença de moléculas de água da fase inferior e superior seja menor para L35 e PPG 425 quando comparadas ao F68, proporcionando mais facilmente a segregação de fases. Além do fator entrópico a interação dos cátions com os grupos PPO pode ser mais fraca e com energia de interação similar uns aos outros, o que não é evidenciado nos grupos EO.

O efeito da massa molar da macromolécula sobre o diagrama de fase de sistemas contendo $MgSO_4$ pode ser observado na figura 10:

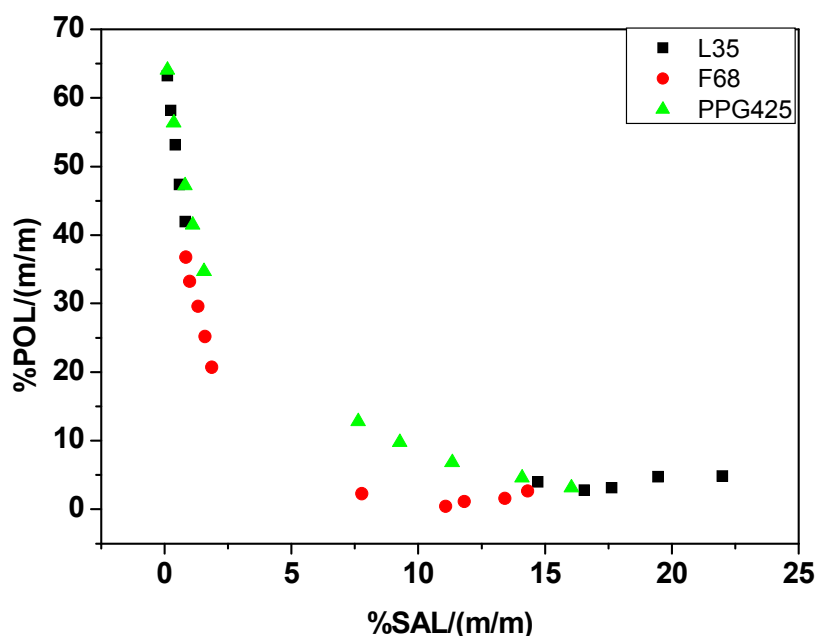


Figura 10: Efeito da massa molar em diagramas de F68, L35 e PPG com sal de sulfato de magnésio.

A figura 10 mostra que o F68 por ter maior massa molar, apresenta maior região bifásica, enquanto que L35 e PPG425 apresentam a mesma binodal. O fato do L35 e PPG possuírem a mesma região bifásica sugere um mesmo valor

de variação de energia livre para este sistema, porém com diferentes contribuições entálpicas e entrópicas.

4.2- Estabilidade dos complexos em SAB's

Os experimentos de partição dos ânions foram realizados na ausência de luz de modo a não permitir a decomposição do complexo. A confirmação da estabilidade destes ânions foi feita baseada no espectro de UV/VIS dos complexos solubilizados em soluções poliméricas e eletrolíticas, bem como as próprias fases dos SAB. Mesmo que o SAB chegasse a demorar vários dias para entrar em equilíbrio os complexos não se modificaram estruturalmente e este fato foi observado por espectroscopia de infravermelho e UV/VIS.

4.3- Processo de partição do Nitroprussiato e Hexacianoferrato

Os experimentos de partição, realizados para os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, permitiram calcular o coeficiente de partição, K , para os diferentes valores de CLA. A figura 11 mostra os valores de K em função do CLA, obtidos nos seguintes SAB: $\text{L35} + \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{L35} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ e $\text{L35} + \text{MgSO}_4$.

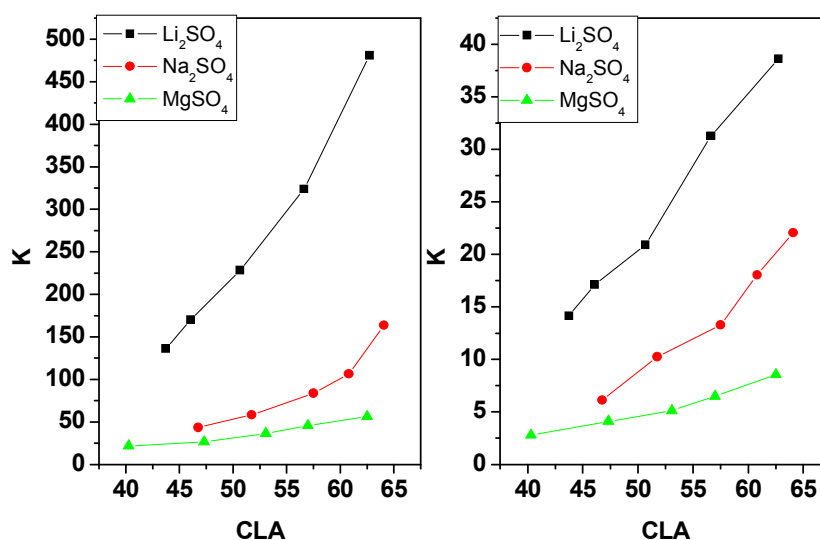


Figura 11: Partição do Nitroprussiato (à esquerda) e Hexacianoferrato (à direita) em L35 e sais de sulfato a 25°C.

A figura 11 revela que os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tendem a se concentrar na fase rica em copolímero e que o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ apresenta coeficientes de partição muito maiores que o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em qualquer um dos sistemas estudados. Estes resultados estão em plena concordância com os resultados de da Silva e colaboradores [36]. Em sistemas formados por PEO e sais de sulfato os ânions complexos também apresentaram esta tendência, entretanto, os sistemas formados por L35 ou F68 ou PPG revelaram que os coeficientes de partição são sempre maiores para o PEO quando considerado um mesmo comprimento de linha de amarração. Foi observado que o coeficiente de partição dos complexos em função do CLA para os sistemas de L35 e F68 apresenta uma tendência exponencial crescente para ambos os ânions com exceção dos sistemas formados por PPG, que apresentaram resultados diferenciados para ambos os complexos aniônicos. Este resultado é mostrado na figura 12.

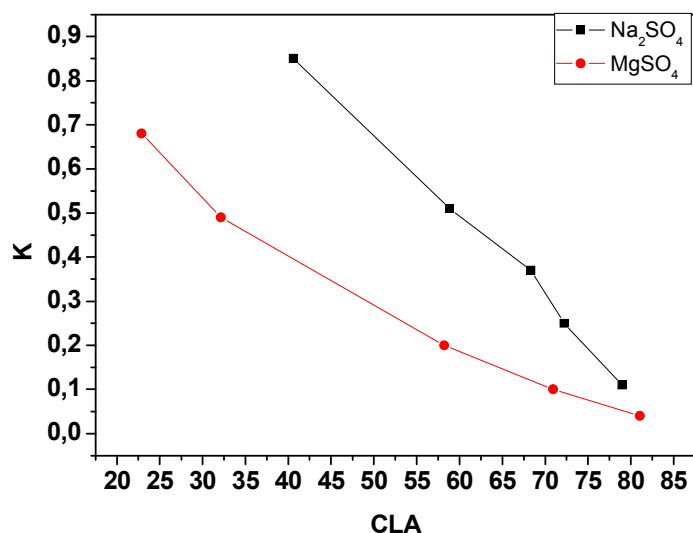


Figura 12: Comportamento de partição do ânion hexacianoferrato em SAB's formado por PPG425 e sulfatos.

Conforme foi mostrado na figura 11, o coeficiente de partição depende significativamente da espécie eletrolítica formadora do SAB, sendo que a ordem observada para todos os sistemas estudados foi: $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$.

O comportamento de partição destes ânions nos SAB's deve ser compreendido em termos das interações intermoleculares que ocorrem no processo de transferência. As interações polímero-polímero, polímero-solvente, polímero-íon e íon-íon são dependentes da estrutura polimérica, das concentrações de sal e do polímero, da hidratação das cadeias poliméricas e dos íons, e do tamanho e valência dos cátions e ânions. Além disso, as interações de todos os componentes dos SAB's com estes ânions também determinam o comportamento de transferência. Todas estas interações são expressas no parâmetro termodinâmico chamado de energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G^\circ$, relacionado ao coeficiente de partição pela relação clássica, $\Delta_{tr}G^\circ = -RT \ln K$. A figura 13 correlaciona este parâmetro ao comprimento de linha de amarração.

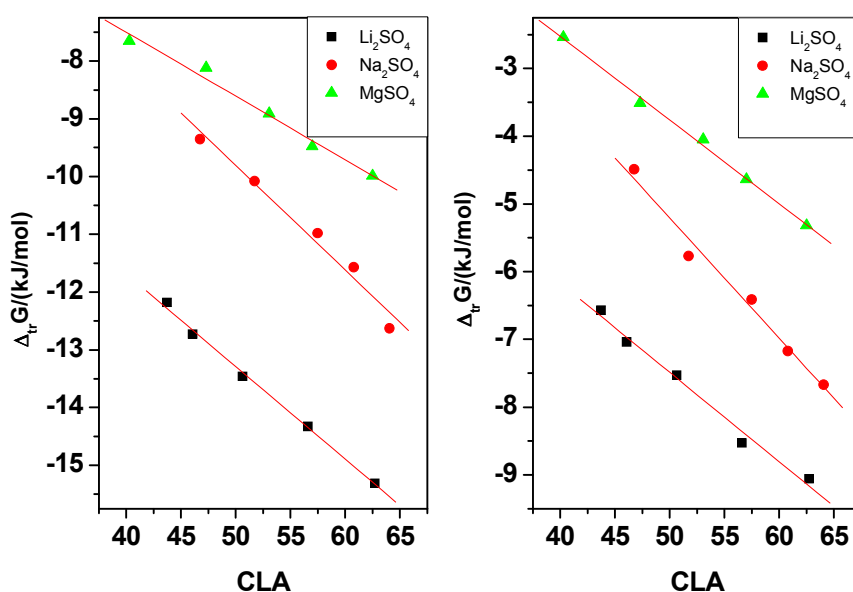


Figura 13: Variação de energia livre de Gibbs de transferência em função do CLA para o nitroprussiato (à esquerda) e hexacianoferrato (à direita) para sistemas formados por L35 e sulfatos.

A figura 13 mostra que a transferência de ambos os ânions, da fase salina para a fase enriquecida em polímero, é um processo energeticamente favorável do ponto de vista termodinâmico, ocorrendo com a diminuição da energia livre

de Gibbs dos sistemas formados por L35 e sulfatos. Os sistemas formados por F68 também apresentaram este comportamento, porém com valores de energia mais negativos para um mesmo CLA quando comparado ao L35. Este resultado é representado na figura 14.

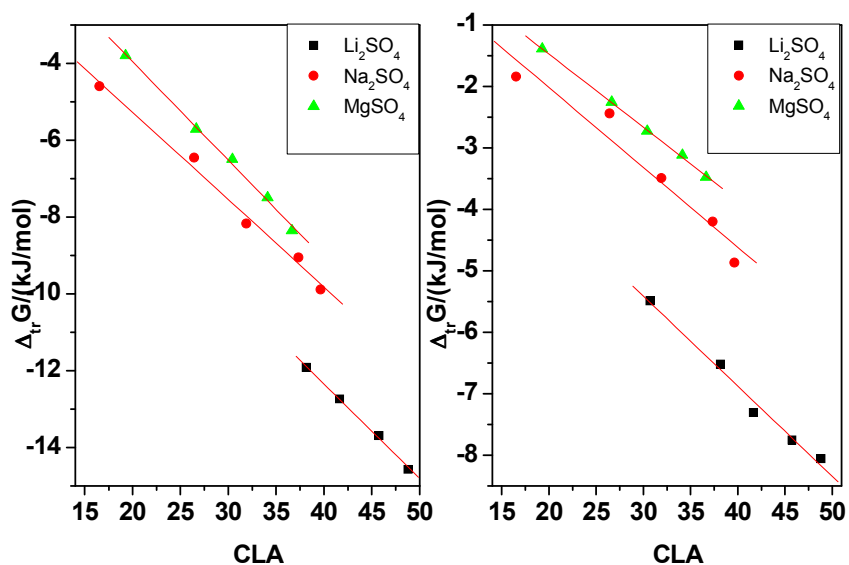


Figura 14: Variação de energia livre de Gibbs de transferência em função do CLA para o nitroprussiato (à esquerda) e hexacianoferrato (à direita) para sistemas formados por F68 e sulfato de lítio (■) ou sódio (●) ou mMagnésio (▲).

Os resultados expressados nas figuras 13 e 14 indicam que o aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases promove uma maior preferência do ânion complexo para a fase enriquecida com macromolécula. Entretanto, o sistema formado por PPG 425 apresentou um comportamento distintos para o hexacianoferrato, mostrando um decaimento exponencial de K em função do CLA fornecendo valores positivos de $\Delta_{tr}G^\circ$, o que mostra que a transferência do ânion da fase inferior para fase superior é energeticamente desfavorável, como pode ser observado na figura 15.

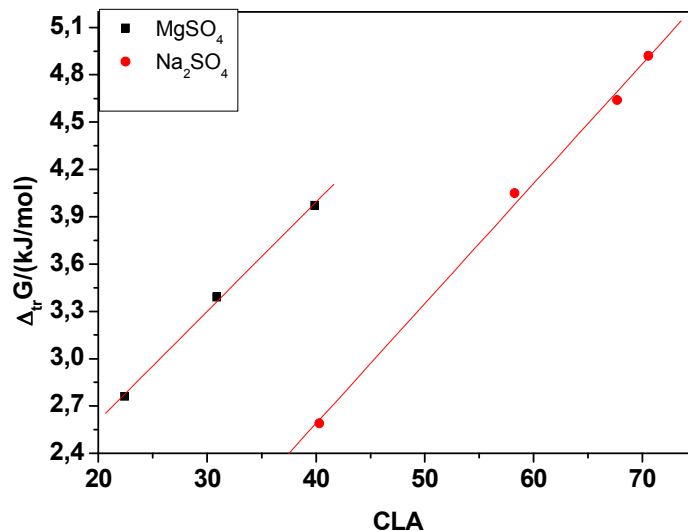


Figura 15: Variação de energia livre de Gibbs de transferência em função do CLA para o Hexacianoferrato em sistemas formados por PPG425 e sulfato de magnésio (■) ou sódio (●).

A avaliação de $\Delta_{tr}G^\circ$ em termos de processos moleculares é extremamente complexa, pois envolve parâmetros de interações intermoleculares, $\Delta_{tr}H^\circ$, e variáveis configuracionais, $\Delta_{tr}S^\circ$, ambos relacionados ao $\Delta_{tr}G^\circ$ pela relação clássica, $\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ$.

É interessante notar que o $\Delta_{tr}G^\circ$ é mais negativo para os sistemas formados por polímeros e sulfato de lítio em todos os sistemas estudados. A literatura reporta que a interação do cátion lítio com os segmentos EO da macromolécula é mais forte que os demais cátions (sódio e magnésio) [16]. Esta forte interação pode ocasionar a formação de um pseudo-policátion macromolecular com alta densidade de cargas positivas gerando uma atração eletrostática entre o ânion e a espécie carregada. Esta hipótese é representada pela figura 16.

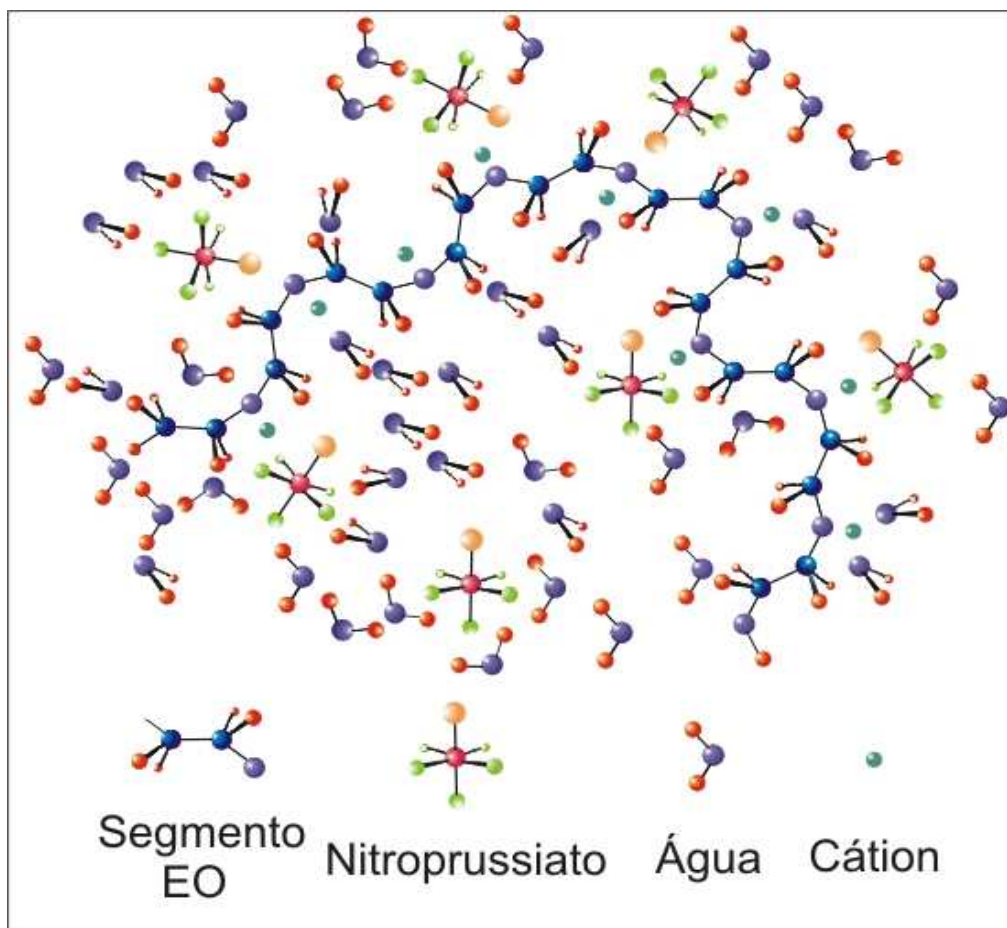


Figura 16: Representação da interação do pseudo-policátion e o ânion.

É importante ressaltar que o $\Delta_{tr}G^0$ para o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ é sempre mais negativo que o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Este resultado pode ser analisado através da equação proposta por Haynes:

O termo, $[\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\phi_i^S \phi_j^S - \phi_i^I \phi_j^I) w_{ij}]$, do modelo de Haynes mostra

exatamente o parâmetro que correlaciona o conteúdo entálpico de cada fase, sendo que o ânion complexo vai para fase em que haja menor gasto de energia para abrir uma cavidade. Ambos os ânions complexos possuem volumes molares iguais, o que mostra que se este fosse o fator que implicasse na transferência dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para fase polimérica eles deveriam apresentar os mesmos coeficientes de partição.

A contribuição entrópica deste modelo é expressa pelo termo $\left(\frac{n^S}{V^S} - \frac{n^I}{V^I}\right)$ e mostra que o ânion irá se transferir para a fase com maior densidade numérica. Como a fase inferior dos SAB's formados por polímero+eletrólito é a que possui maior número de moléculas, o complexo deveria permanecer nesta fase. Todavia, eles se transferem para a fase superior mostrando que a contribuição entrópica não ajuda a minimizar a energia livre de Gibbs.

O primeiro termo da equação de Haynes, $[\sum_{i=1}^3(\phi_i^S - \phi_i^I)w_{iS}]$, mostra que os ânions irão se transferir para a fase cujo componente o qual ele interage mais fortemente estiver em maior quantidade. Como a fase superior é extremamente rica em macromoléculas e o coeficiente de partição aumenta à medida que a concentração de polímero aumenta, pode-se afirmar que o componente com que o ânion mais interage é a macromolécula.

Estas análises mostram que o par $w_{polímero-NP}$ libera mais energia ao se formar, do que o par $w_{polímero-HEXA}$ e o sal formador do SAB afeta diretamente o estabelecimento das interações dos ânions e os grupos EOs devido à formação do pseudo-policátion. A maior interação do nitroprussiato com a macromolécula é evidenciada na figura 17.

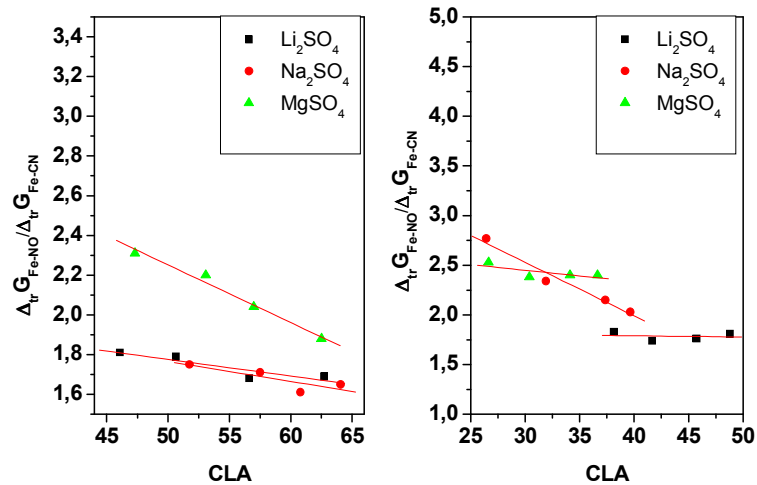


Figura 17: Razão entre as variações de energia livre de Gibbs de transferência do nitroprussiato e hexacianoferrato ($\Delta G_{tr, FeNO} / \Delta G_{tr, FeCN}$) em sistemas formados por L35 e sulfatos (à esquerda) e F68 e sulfatos (à direita).

A figura 17 mostra que o ânion complexo que possui o grupo NO libera cerca de duas vezes mais energia ao se transferir para a fase superior que o complexo que possui apenas grupos CN. Observa-se ainda uma leve diminuição do valor da razão à medida que se aumenta o CLA. Este resultado mostra que a presença do grupo NO aumenta a interação do ânion com a macromolécula fazendo com que ele se transfira mais para a fase superior.

Outro fator de extrema importância na partição destes cianocomplexos é a natureza química das macromoléculas formadoras do sistema aquoso bifásico. Nas figuras 18 e 19 pode-se notar claramente o efeito da espécie macromolecular, quando Na_2SO_4 é usado.

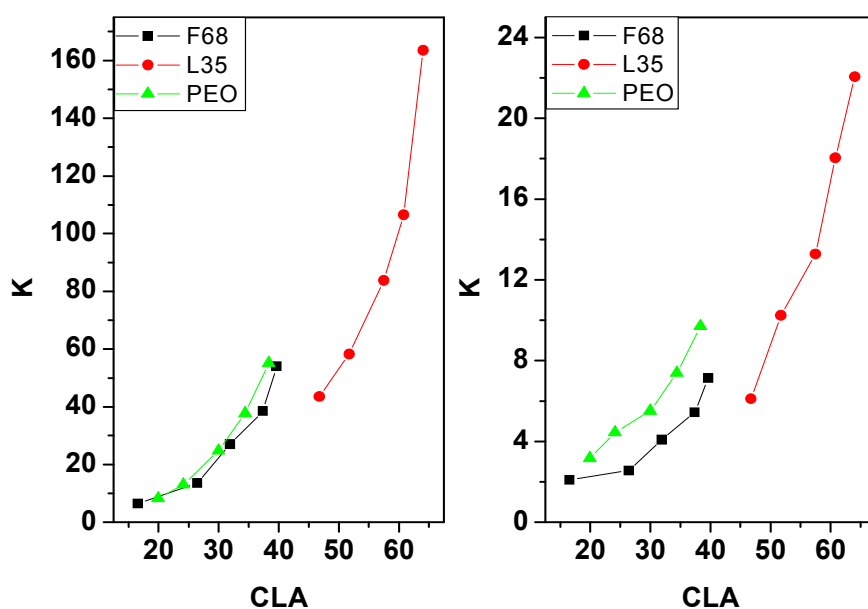


Figura 18: Comparação dos coeficientes de partição do Pentacianonitrosilferrato (à esquerda) e hexacianoferrato (à direita) com sulfato de sódio em diferentes polímeros.

Observa-se nas figuras 18 e 19 que o coeficiente de partição de ambos os ânions segue a seguinte ordem de grandeza: $\text{PEO} > \text{F68} > \text{L35} > \text{PPG425}$.

Esta ordem está intimamente relacionada aos balanços de grupos EO/PO das macromoléculas o que sugere que quanto maior a natureza hidrofóbica da macromolécula menor será a tendência dos ânions se transferirem para a fase rica em polímero.

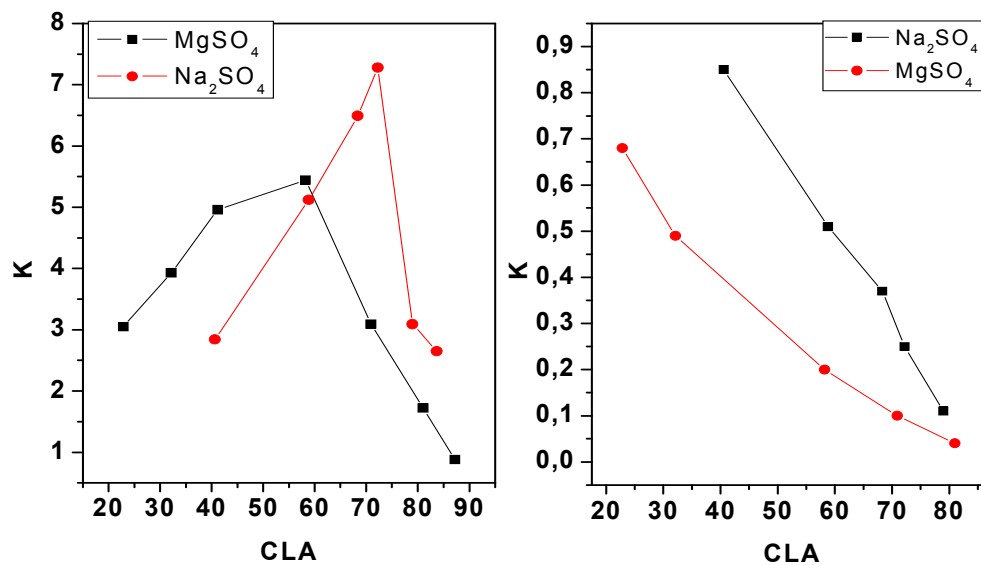


Figura 19: Coeficiente de partição do Nitroprussiato (à esquerda) e do Hexacianoferrato (à direita) em sistemas de PPG 425.

Os coeficientes de partição da figura 19 mostram que a contribuição entrópica no sistema formado por PPG é mais significativa que os demais sistemas formados por PEO e copolímeros.

É importante mostrar que a componente entálpica, segundo a teoria de Haynes, tem uma grande relevância nos sistemas formados por PEO, F68 e L35, como pode ser observado na figura 20.

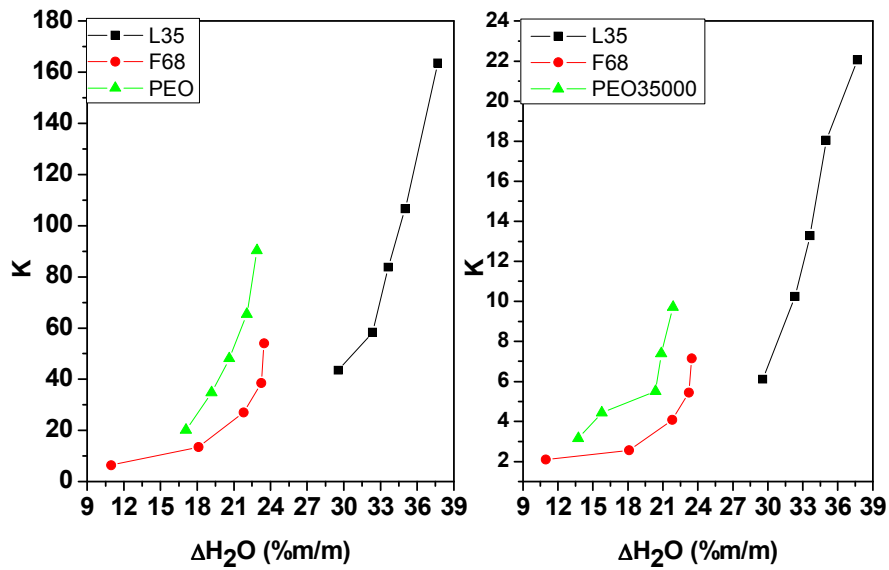


Figura 20: Coeficiente de partição do nitroprussiato (à esquerda) e do Hexacianoferrato (à direita) em função da diferença de água da fase inferior pela fase superior com polímeros e sulfato de sódio a 25°C.

A análise da figura 20 mostra que o coeficiente de partição dos cianocomplexos aumenta à medida que a diferença de moléculas de água da fase inferior e superior aumenta. Isto mostra claramente que a força de natureza entrópica não é grande o suficiente para fazer com que os ânions se transfiram para fase inferior. O aumento contínuo do coeficiente de partição representado na figura 20 mostra que a componente entálpica é sempre maior que a componente entrópica. Entretanto, para os sistemas formados por PPG isto não ocorre. A figura 21 mostra este comportamento.

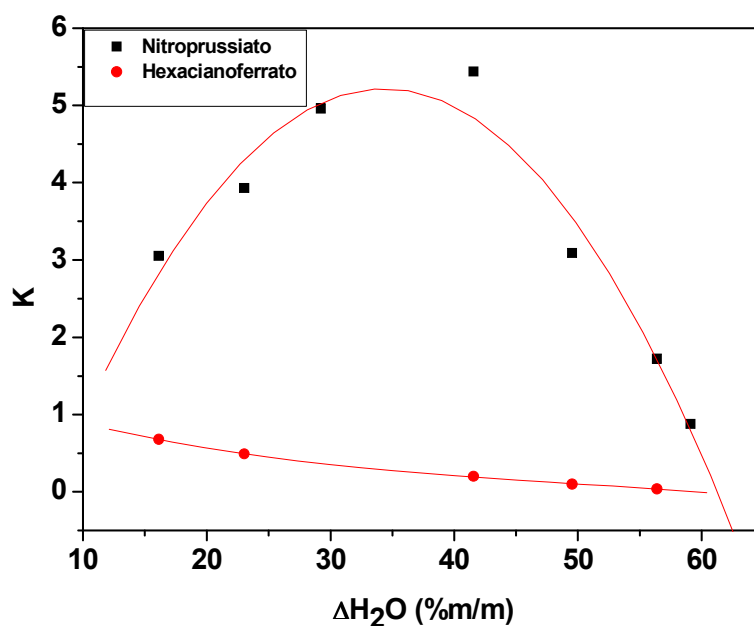


Figura 21: Coeficiente de partição dos ânions em função da diferença de água da fase inferior pela fase superior em sistemas formados por PPG425+MgSO₄ a 25°C.

A figura 21 mostra que o coeficiente de partição do nitroprussiato aumenta à medida que a diferença de água aumenta. Porém, a partir de um determinado ponto começa a declinar. Este comportamento mostra que apesar de haver uma interação entre o ânion e a macromolécula, ou seja, uma interação entálpica que promove a transferência do ânion para a fase superior, a componente entrópica começa a ter uma magnitude maior que a componente entálpica, sendo isto ocasionado pelo grande número de moléculas de água na fase inferior que contribui para a transferência do soluto para a fase que possui maior entropia configuracional.

O hexacianoferrato é fortemente influenciado pela natureza entrópica nos sistemas formados por PPG, exibindo coeficientes de partição decrescentes em função da diferença de água entre as fases. Este comportamento mostra que o maior número de configurações que a fase inferior tem a oferecer é o fator que sobrepõe a interação do ânion com a macromolécula e conseqüente permanência do ânion na fase salina.

Oliveira e colaboradores [26] mostraram que o espectro de infravermelho do nitroprussiato possui uma banda de estiramento referente ao grupo NO que é sensível a determinadas espécies químicas presentes na sua camada de solvatação. Eles mostraram que a banda de estiramento referente ao grupo NO muda de posição em solução aquosa contendo PEO 400, enquanto a banda referente ao grupo CN se matem inalterada. Este experimento foi realizado com copolímeros (F68 e L35) e PPG425. O resultado experimental com PPG é mostrado na figura 22.

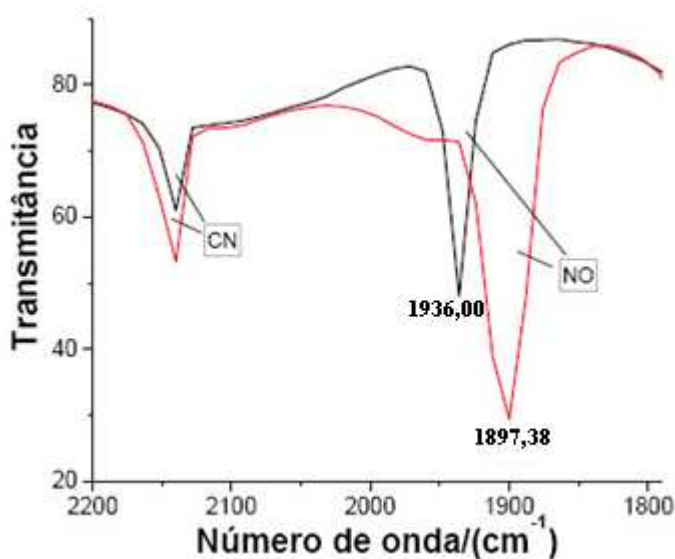


Figura 22: Espectro de infravermelho do estiramento do grupo NO em água (—) e em solução de PPG425 85% (—).

Este efeito pode ser correlacionado a grande retro-doação apresentada pelo ligante NO. O ferro se coordena aos ligantes CN^- e NO através de ligações σ , onde ele atua como um receptor de elétrons. A baixa eletronegatividade do ferro e o caráter de receptor π dos ligantes induzem o metal a doar elétrons $d\pi$ para o orbital π^* do CN^- e do NO. É esperado que o NO possua um maior caráter de receptor π do que o CN^- , devido ao orbital $\pi^*\text{NO}$ possuir menor energia que o orbital $\pi^*\text{CN}^-$. Esta menor energia facilita a acomodação de elétrons, tornando maior a retro-doação ao NO do que ao CN^- . O efeito de retro-doação aumenta a densidade eletrônica no NO fazendo com que este ligante seja afetado de uma forma intensa pelas interações intermoleculares com o solvente. Assim, o efeito

causado pelas moléculas presentes na camada de solvatação pode estar associado a diferenças na densidade de carga elétrica no NO, induzidas pela interação dipolar entre o NO e os elétrons livres dos oxigênios dos diferentes solventes.

Diante da mudança da banda de estiramento do grupo NO em função do ambiente químico é possível traçar um paralelo entre a quantidade de polímero e a variação da banda de estiramento do NO. A figura 23 mostra esta relação.

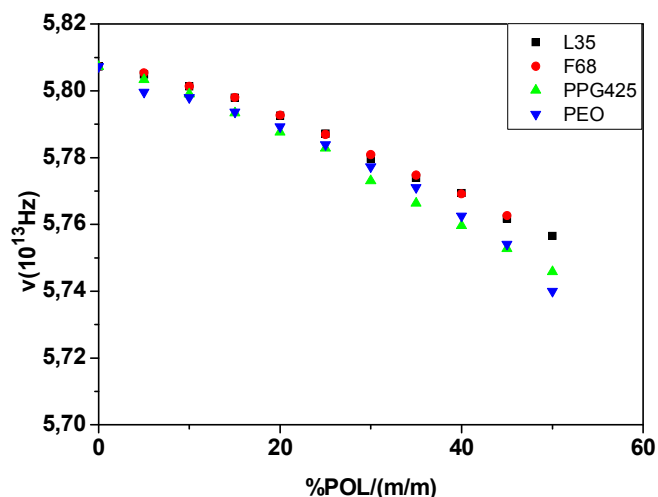


Figura 23: Frequência de estiramento do grupo NO em função da concentração de polímero.

É interessante observar na figura 23 que a variação da frequência de estiramento do grupo NO independe da natureza das macromoléculas em questão. Esta mesma variação de frequência de estiramento do grupo NO em função da concentração destes polímeros sugere que as interações do nitroprussiato com os grupos EOs são de mesma magnitude que as interações com grupos PPOs. Diante deste fato, o primeiro termo da teoria de Haynes, que se refere à interação do ânion com todos os componentes do sistema, é de mesma magnitude para os sistemas independente dos balanços hidrofóbico-hidrofílicos das macromoléculas.

A figura 24 mostra o comportamento do $\Delta_{tr}G_{Fe-NO}$ em função da diferença de polímero entre as fase ($\Delta POL = \%POL_{FS} - \%POL_{FI}$) e variação da frequência de estiramento ($\Delta v = v_{H_2O} - v_{POL}$) em função do percentual de polímero.

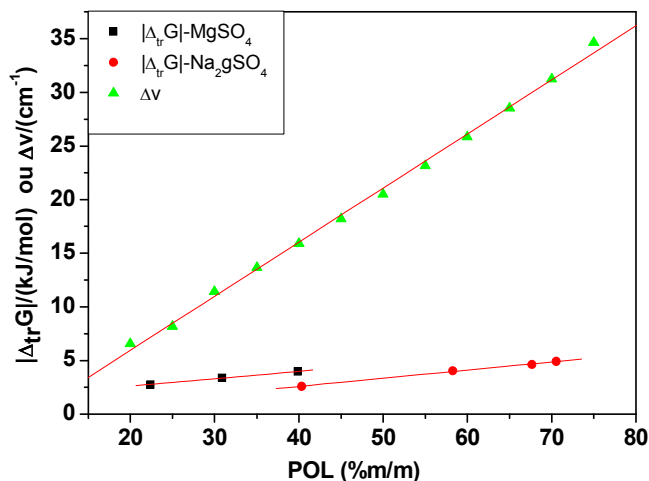


Figura 24: Correlação entre a variação da frequência de estiramento ou o módulo da variação da energia de transferência do nitroprussiato em SAB formado por PPG 425 em função da concentração de polímero ou diferença de polímero entre as fases.

A figura 24 sugere que possa haver uma relação de proporcionalidade entre $\Delta_{tr}G$ e Δv . Esta interação é intensificada à medida que se aumenta o número de sítios EO ou PO. As figuras 25 e 26 mostram mais claramente o efeito que o sal causa nesta proporcionalidade entre $\Delta_{tr}G$ e Δv .

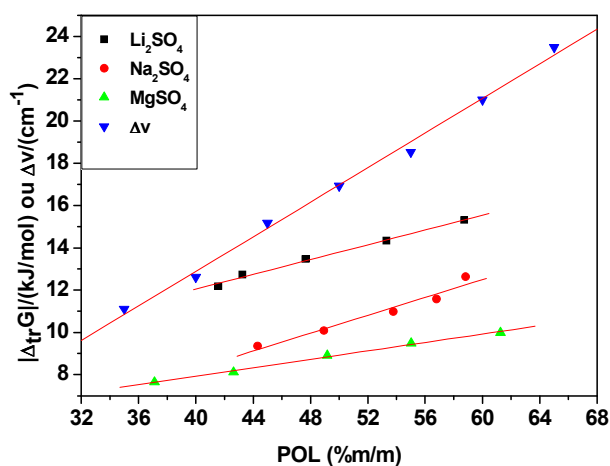


Figura 25: Correlação entre a variação da frequência de estiramento ou o módulo da variação da energia de transferência do nitroprussiato em SAB formado por L35 em função da concentração de polímero ou diferença de polímero entre as fases.

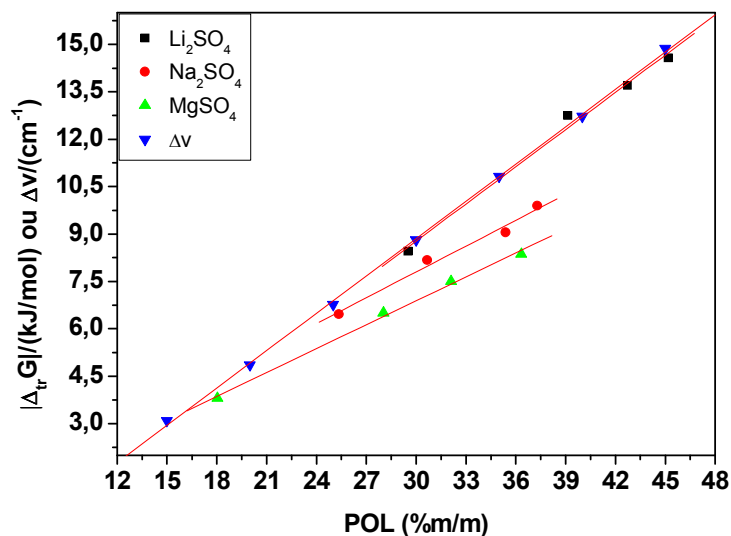


Figura 26: Correlação entre a variação da frequência de estiramento e o módulo da variação da energia de transferência do nitroprussiato em SAB formado por F68 em função da concentração de polímero ou diferença de polímero entre as fases.

Através das figuras 24, 25 e 26 pode-se inferir que existe uma constante de proporcionalidade de modo que $\Delta_{tr}G = \psi_{sal}\Delta\nu$, sendo que ψ_{sal} é uma constante que depende do eletrólito e de como o sal interage com o grupamento EO ou PPO da macromolécula. Outros estudos do grupo mostraram que o sal não afeta o estiramento da banda do grupo NO. Entretanto, o sal se mostra como um facilitador da interação NP – grupo polimérico devido à formação do pseudopolicación como foi representado na figura 16.

5- Conclusão

A mudança dos balanços EO-PO da macromolécula afetam bruscamente o comportamento de partição dos ânions, sendo que quanto maior a razão EO/PO da macromolécula maior o coeficiente de partição para um mesmo CLA.

O eletrólito formador do sistema aquoso aumenta o coeficiente de partição dos ânions segundo a seguinte ordem: $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$.

A mesma magnitude da interação PEO-nitroprussiato e PPO-nitroprussiato sugere que existe uma forte influência associada não só à entropia configuracional, responsável pela permanência do íon na fase inferior, como propõe o modelo de Haynes, mas que também a entropia conformacional deve ser levada em consideração. Este é provavelmente um dos fatores que mais contribuem para explicar os coeficientes de partição apresentados nos sistemas formados por PPG.

O modelo de Haynes fornece uma análise bastante razoável quando os fatores entálpicos têm magnitudes maiores que os entrópicos, mas é necessária a adição de mais um termo ao modelo de modo a associar as diferentes contribuições por parte das mudanças de conformação da macromolécula.

Estes diferentes comportamentos de partição podem ser usados no processo de purificação de nitroprussiato para aplicações tecnológicas na área farmacêutica.

6- Referências Bibliográficas

1. da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 1332.
2. Nameroff, T. J.; Garant, R. J.; Albert, M. B.; *Res. Policy* **2004**, 33, 959.
3. da Silva, M. C. H.; da Silva L. H. M.; Paggioli, F. J.; *Anal. Sci.* **2005**, 21, 933.
4. Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer C. B.; Zhang, J.; Griffin, S. T.; *J. Chromatogr. B* **1996**, 680, 221.
5. da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; do Nascimento, K.S.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1457.
6. Carvalho, C. P.; Coimbra, J. S. R.; Costa, I. A. F.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Maffia, M. C.; *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 351.
7. da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Júnior, J. A.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P.; *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 50, 1457.
8. Zafarani-Moattar, M. T. Z.; Salabat, A.; *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 152, 57.
9. Salabat, A.; Dashti, H.; *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 216, 57.
10. Sarubbo, L. A.; Oliveria, L. A.; Porto, A. L. F.; Duarte, H. S.; Carneiro-Leão, A. M. A.; Lima-Filho, J. L.; Campos-Takaki, G. M.; Tambourgi, E. B.; *J. Chromatogr. B* **2000**, 743, 79.
11. Diamond, A. D.; Hsu, J. T.; *Biotechnol. Techniques* **1989**, 3, 119.
12. Giraldo-Zuniga, A. D.; Coimbra, J. S. R.; Arquete, D. A.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Maffia, M. C.; *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1144.
13. Tolstoguzov, V.B.; *Food Hydrocolloids* **1988**, 2, 195.
14. Murugesan, T.; Perumalsamy, M.; *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1392.
15. Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B. B.; Picó, G. A.; *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 209.
16. da Silva, L. H. M.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10069.
17. Zaslavsky, B. Y. *Aqueous Two-Phase Partitioning Physical Chemistry and Bioanalytical Applications*; Marcel Dekker: New York, **1994**.

18. Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545.
19. Beijerinck, M. W.; *Zbl.Bakt.* **1896**, *627*, 698.
20. Albertsson, P. Å. *NATURE* *177* (4513): 771-774 **1956**.
21. Faravash, R. S.; Motarres, H.; Nasernejad, B.; *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *57*, 71.
22. Boaglio, A.; Bassani, G.; Picó, G. A.; Nerli, B. B.; *Journal of Chromatogr. B*, **2006**, *837*, 18.
23. Coimbra, J. S. C.; Giraldo-Zuñinga, A. D.; Minim, L. A.; Meireles, A. J. A.; Caderno Didático 95, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2003**.
24. Haraguchi, L. H.; Mohamed, R.S.; Loh, W.; Pessôa Filho, P. A.; *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *215*, 1.
25. Zvarova, T. I.; Shkinev, V. M.; Vorobeva, G. A.; Spivakov, B. Y.; Zolotov, Y. A.; *Mikrochim. Acta* **1984**, *3*, 449.
26. Aquino, R.A.N.. Dissertação de Mestrado, Brasil, Universidade federal de Viçosa, Minas Gerais, **2004**.
27. R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer, J. Zhang, M.L. Jezl, D.M. Roden, S.D. Rein and R.R. Chornko, in R.D. Rogers and M.A. Eiteman (Editors), *Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ions*, Plenum Press, New York, **1995**.
28. Rogers, R. D.; Bond; A. H.; Bauer, C. B.; *Sep. Sci. Technol.* **1993**, *28*, 1091.
29. Du, H. S.; Wood, D. J.; Elshani, S.; Wai, C. M.; *Talanta* **1993**, *40*, 173.
30. Luo, H. M.; Dai, S.; Bonnesen, P. V.; Buchanan, A. C.; Holbrey, J. D.; Bridges, N. J.; Rogers, R. D.; *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 3078.
31. Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 567.
32. Fontana, D.; Ricci, G.; *J. Chromatogr., B* **2000**, *743*, 231.

33. Brooks, D. E.; Sharp, K. A.; Fisher, D.; *Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Theory, Methods, Uses, and Applications to Biotechnology*. Academic Press, Orlando, Fla, 1985, pp.11-84.
34. Edmond, E.; Ogston, A. G.; *Biochem. J.* **1968**, 109, 4, 569.
35. King, R.S.; Blanch, H. W.; Prausnitz, A. J.; *J. AIChE* **1988**, 34, 1585.
36. da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; de Aquino, R. A. N.; Francisco, K.R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A. and Coimbra, J. S. R.; *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 23540.
37. Johansson, H. O.; Karlstrom, G.; Tjerneld, F.; Haynes, C. H. *J.Chromatogr. B* **1998**, 711, 3.
38. Francisco, Kelly Roberta. 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. **2006**, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado.
39. Martins, J. P.; Júnior, J. A.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. **2005**, ouro Preto, Brasil.
40. Cardoso, Marcus Vinícius Cangussu. A influência do centro metálico nas interações intermoleculares dos complexos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ com o Poli(Óxido de etileno). **2007**, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado.
41. Júnior, Jorge Amim. Efeito hidrofóbico de Macromoléculas sobre a Partição de Cianocomplexos em Sistemas Aquosos Bifásicos. **2006**, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Dissertação de Mestrado.

7- APÊNDICE

Coeficientes de partição do Hexacianoferrato

Descrição do sistema:

1. SAB: L35+Li₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
43,73	14,16	14,06	14,20	14,14	0,05	27,76	-6,57
46,07	17,25	17,19	16,92	17,12	0,13	28,28	-7,04
50,65	20,85	20,88	20,96	20,90	0,04	31,10	-7,53
56,61	31,09	31,41	31,25	31,25	0,11	34,23	-8,53
62,74	38,54	38,83	38,42	38,60	0,16	37,47	-9,06

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

1. SAB: L35+Na₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
46,76	6,08	5,86	6,39	6,11	0,19	29,56	-4,49
51,74	11,34	10,07	9,31	10,24	0,73	32,35	-5,77
57,50	12,59	14,19	13,07	13,28	0,6	33,63	-6,41
60,79	18,11	19,52	16,48	18,04	1,04	35,01	-7,17
64,06	21,77	21,02	23,38	22,06	0,88	37,69	-7,67

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

1. SAB: L35+MgSO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
40,29	2,78	2,73	2,85	2,79	0,04	23,97	-2,54
47,31	4,01	4,12	4,22	4,12	0,07	28,54	-3,51
53,07	5,02	5,13	5,25	5,13	0,08	33,02	-4,05
57,00	6,48	6,37	6,62	6,49	0,09	34,37	-4,64
62,51	8,50	8,43	8,70	8,54	0,10	36,63	-5,32

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

1. SAB: F68+Li₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
30,71	9,13	9,28	9,06	9,16	0,08	21,04	-5,49
38,15	14,17	13,50	13,89	13,85	0,24	23,69	-6,52
41,65	19,53	18,58	19,24	19,12	0,36	24,86	-7,31
45,74	23,12	22,57	22,85	22,85	0,18	26,42	-7,76
48,8	26,19	25,78	25,62	25,86	0,22	26,77	-8,06

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

6. SAB: F68+Na₂SO₄;
7. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
8. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
9. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
10. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
16,53	2,08	2,1	2,13	2,10	0,02	10,96	-1,84
26,44	2,54	2,53	2,60	2,56	0,03	18,11	-2,33
31,90	4,12	4,13	4,00	4,08	0,06	21,81	-3,49
37,36	5,38	5,44	5,52	5,45	0,05	23,24	-4,20
39,64	7,23	7,12	7,06	7,14	0,06	23,48	-4,87

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

6. SAB: F68+MgSO₄;
7. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
8. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
9. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
10. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
19,27	1,70	1,77	1,77	1,75	0,03	12,53	-1,39
26,64	2,44	2,54	2,49	2,49	0,03	15,28	-2,26
30,41	3,06	2,94	3,02	3,01	0,04	17,97	-2,73
34,12	3,57	3,50	3,48	3,52	0,04	19,24	-3,12
36,65	4,05	4,11	4,04	4,07	0,03	20,61	-3,48

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

1. SAB: PPG+MgSO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
22,88	0,65	0,68	0,70	0,68	0,02	16,14	0,96
32,15	0,48	0,49	0,49	0,49	0,00	23,03	1,97
58,22	0,20	0,19	0,21	0,20	0,01	41,56	2,09
70,95	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	49,52	5,71
81,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	56,38	7,98

$$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O\text{-FI} - \% H_2O\text{-FS}; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$$

Descrição do sistema:

1. SAB: PPG+Na₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de Hexa utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
40,59	0,83	0,87	0,86	0,85	0,02	35,74	0,40
58,84	0,53	0,51	0,49	0,51	0,01	48,18	1,67
68,33	0,39	0,37	0,36	0,37	0,01	52,47	2,46
72,23	0,25	0,27	0,24	0,25	0,01	54,48	3,44
78,99	0,12	0,11	0,10	0,11	0,01	54,69	5,47

$$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O\text{-FI} - \% H_2O\text{-FS}; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$$

Coeficientes de partição do Nitroprussiato

Descrição do sistema:

6. SAB: L35+Li₂SO₄;
7. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
8. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
9. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
10. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔPOL	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
43,73	130,30	142,78	135,42	136,17	4,41	41,56	27,76	-12,18
46,07	168,66	171,51	170,10	170,09	0,95	43,25	28,28	-12,73
50,65	216,98	245,16	223,17	228,44	11,15	47,67	31,10	-13,46
56,61	321,20	332,15	318,25	323,87	5,52	53,30	34,23	-14,33
62,74	470,35	492,16	480,48	481,00	7,44	58,73	37,47	-15,31

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

1. SAB: L35+Na₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔPOL	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
46,76	41,28	45,48	43,78	43,51	1,49	44,32	29,56	-9,35
51,74	62,86	54,61	57,30	58,26	3,07	48,94	32,35	-10,08
57,50	85,19	81,60	84,52	83,77	1,45	53,78	33,63	-10,98
60,79	104,75	108,72	106,30	106,59	1,42	56,80	35,01	-11,57
64,06	160,09	165,29	165,10	163,49	2,27	58,82	37,69	-12,63

σ = Desvio Médio; ΔH₂O = % H₂O-FI - % H₂O-FS; Δ_{tr}G = -RT lnK_m

Descrição do sistema:

1. SAB: L35+MgSO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔPOL	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
40,29	21,08	22,44	22,19	21,9	0,55	37,12	23,97	-7,65
47,31	27,41	25,84	26,09	26,45	0,64	42,63	28,54	-8,12
53,07	36,35	36,13	36,79	36,42	0,24	49,17	33,02	-8,91
57,00	40,95	50,19	46,30	45,81	3,24	55,03	34,37	-9,48
62,51	53,18	59,47	56,13	56,26	2,14	61,27	36,63	-9,99

$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O\text{-FI} - \% H_2O\text{-FS}; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$

Descrição do sistema:

1. SAB: F68+Li₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔPOL	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
30,71	30,23	30,13	30,25	30,20	0,05	29,52	21,04	-8,45
38,15	122,30	122,45	123,37	122,71	0,44	36,08	23,69	-11,92
41,65	170,25	170,98	170,80	170,68	0,28	39,13	24,86	-12,74
45,74	249,56	252,80	248,57	250,31	1,66	42,73	26,42	-13,69
48,80	359,73	357,58	354,89	357,40	1,67	45,19	26,77	-14,57

$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O\text{-FI} - \% H_2O\text{-FS}; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$

Descrição do sistema:

1. SAB: F68+Na₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔPOL	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
16,53	6,42	6,36	6,39	6,39	0,02	15,78	10,96	-4,60
26,44	13,80	13,42	13,43	13,55	0,17	25,35	18,11	-6,46
31,90	27,13	26,84	27,13	27,03	0,13	30,66	21,81	-8,17
37,36	36,60	39,52	39,31	38,48	1,25	35,38	23,24	-9,05
39,64	55,48	53,20	53,45	54,04	0,96	37,29	23,48	-9,89

$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O\text{-FI} - \% H_2O\text{-FS}; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$

Descrição do sistema:

1. SAB: F68+MgSO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔPOL	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
19,27	4,80	4,70	4,38	4,63	0,16	18,04	12,53	-3,80
26,64	10,26	9,80	9,93	10,00	0,18	23,31	15,28	-5,71
30,41	13,38	13,76	14,21	13,78	0,28	28,03	17,97	-6,50
34,12	19,41	22,23	20,10	20,58	1,10	32,10	19,24	-7,50
36,65	28,68	29,30	29,58	29,19	0,34	36,34	20,61	-8,36

$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O\text{-FI} - \% H_2O\text{-FS}; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$

Descrição do sistema:

1. SAB: PPG+MgSO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
22,88	3,13	3,12	2,91	3,05	0,10	16,14	-2,76
32,15	3,91	3,87	4,01	3,93	0,05	23,03	-3,39
41,20	4,86	4,94	5,08	4,96	0,08	29,24	-3,97
58,22	6,30	5,09	4,92	5,44	0,58	41,56	-4,20
70,95	3,22	3,03	3,02	3,09	0,09	49,52	-2,80
81,03	1,77	1,70	1,70	1,72	0,03	56,38	-1,34
87,20	0,87	0,87	0,90	0,88	0,01	59,11	0,32

$$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O-FI - \% H_2O-FS; \Delta_{tr}G = -RT \ln K_m$$

Descrição do sistema:

1. SAB: PPG+Na₂SO₄;
2. Temperatura: 25,00°C ± 0,01;
3. Massa de NPS utilizada: 0,0120 gramas;
4. Massa de Fase Superior: 2,5000 gramas;
5. Massa de Fase Inferior: 2,5000 gramas.

CLA	K ₁	K ₂	K ₃	K _m	σ	ΔH ₂ O	Δ _{tr} G/kJ/mol
40,59	2,83	2,85	2,84	2,84	0,01	35,74	-2,59
58,84	4,67	5,41	5,29	5,12	0,30	48,18	-4,05
68,33	6,13	6,79	6,56	6,49	0,24	52,47	-4,64
72,23	7,15	6,89	7,79	7,28	0,34	54,48	-4,92
78,99	3,22	3,03	3,02	3,09	0,09	54,69	-3,39
83,66	2,67	2,67	2,61	2,65	0,03	49,12	-2,42

$$\sigma = \text{Desvio Médio}; \Delta H_2O = \% H_2O-FI - \% H_2O-FS; \Delta_{tr}G = RT \ln K_m$$