

GILBERTO MAIA DE BRITO

**TERMODINÂMICA DE PARTIÇÃO DO ÂNION $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ EM SISTEMAS
AQUOSOS BIFÁSICOS**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

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

T

B862t
2007

Brito, Gilberto Maia de, 1979-
Termodinâmica de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em
sistemas aquosos bifásicos / Gilberto Maia de Brito. –
Viçosa, MG, 2007.
xviii, 70f. : il. col. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 63-67.

1. Termodinâmica. 2. Fases e equilíbrio de sistemas.
3. Compostos inorgânicos. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 541.369

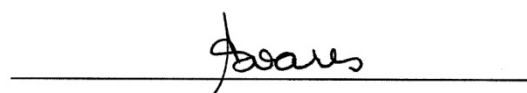
GILBERTO MAIA DE BRITO

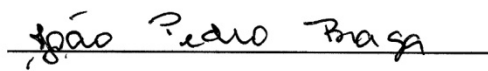
TERMODINÂMICA DE PARTIÇÃO DO ÂNION $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ EM SISTEMAS
AQUOSOS BIFÁSICOS

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

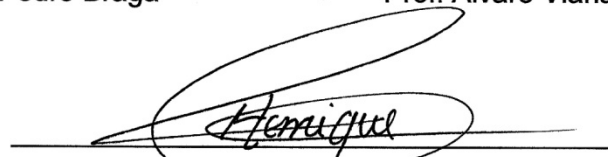
APROVADA: 25 de julho de 2007.


Prof.^a Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Co-Orientadora)


Prof.^a Nilda de Fátima Ferreira Soares
(Co-Orientadora)


Prof. João Pedro Braga


Prof. Álvaro Viana N. C. Teixeira


Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

“O amor é a única matemática em que um mais um é um.”

(Rose Marie Muraro)

A você minha Linda (Grazielle Poton de Souza) pelo amor, dedicação, coragem e por ser a mulher maravilhosa e perfeita que sempre esteve ao meu lado desde o nosso início,

dedico esta Dissertação.

"Para os erros há perdão; para os fracassos, chance; para os amores impossíveis, tempo. De nada adianta cercar um coração vazio ou economizar alma. O romance cujo fim é instantâneo ou indolor não é romance. Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando, porque embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu."

Luis Fernando Veríssimo

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Viçosa, por continuar sendo o meu segundo lar desde abril de 2001 até o final desses 2 anos de Mestrado (julho 2007). E também pelas oportunidades preciosas que me foram oferecidas. *Muito obrigado UFV!!!*

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão do apoio financeiro, pois sem ele este trabalho seria, com certeza, mais difícil. *Valeu pela grana!!!*

E também, é claro, pela Portaria Conjunta nº 001, de 11 de março de 2004. *Obrigado!!!*

Em especial os meus queridos pais (Gilberto e Marilda) que sempre me ensinaram a lutar, ser um vencedor e conquistar o meu espaço! Ainda continuo sem palavras para agradecer... *“Sou um vencedor!”* O meu MUITO OBRIGADO!!!

“’cause mama, mama I’m coming home... I’m coming home...” (Lyric by Ozzy Osbourne, from No More Tears album).

“...The show must go on... show must go on...” (Lyric by Freddie Mercury and Queen[®], from Innuendo album).

Aos meus queridos irmãos (Ciro, Lélis e Gabriel). Muito obrigado por tudo!
E um grande beijo especial para meu irmão Gabrielzinho, o meu texugo!!!

“...We’re blood brothers...” (Lyric by Iron Maiden[®], from Brave New World album).

A minha noiva Grazielle por todos os momentos da nossa vida emocionante!
“Boa viagem... todos em órbita!” *“Já estou voltando menina...”*

Ao exímio professor Luís Henrique pelas belíssimas aulas (*“...nunca vi nada igual!”*), pela orientação, atenção, paciência e pelos preciosos incentivos e total apoio à minha carreira como professor. Valeu Luís, um grande abraço cabra, de coração!!!
Muito Obrigado, foi uma honra!!!

A professora Maria do Carmo Hespanhol pelas críticas, sugestões e ajuda com os gráficos. *Valeu Carminha!!!*

A todos os meus professores do Departamento de Química pela contribuição, direta e indireta, para a minha formação acadêmica e profissional!

“Hey teachers, leave us chemists alone... all in all is just another brick in the wall.” (Altered lyrics by BRITO, G. M.; from the album The Wall, Pink Floyd[®]).

A prof^a. Jane Sélia dos Reis Coimbra e ao prof. Luís Antônio Minim pela parceria, permitindo a realização deste trabalho no Laboratório de Processos de Separação – Engenharia de Alimentos, DTA/UFV. Obrigado!

Aos caros professores João Pedro, Jane, Nilda e Alvaro por terem aceitado com entusiasmo o convite para participar desta banca. Obrigado!!!

Aos caríssimos professores Maria Eliana e Carlos Roberto Bellato pela ajuda especial que eu jamais vou esquecer. *Muito obrigado por tudo!*

Ao caríssimo colega “*Baiano Hellboy*” (Marcelo Eça Rocha), *TU É O CABRA DA PESTE PORRETA!!!* Nunca vou esquecer. *Valeu pela força! Sucesso!!!*

Um grande abraço ao meu caro amigo Rafael Baioco Ruy, vulgo cabeça de coxinha, desde a nossa época de calouro em 2001. *Valeu cabeça, Sucesso!!!*

“*...all of us want absolution and should never give up!*” (Lyric by Tribuzy[®] from Execution Album and Execution Live Reunion Tour Brazil 2007).

“*...eu sou o Piruka, comandante deste batalhão!*”

Ao João Paulo Martins, vulgo toscão. Olha o respeito... ele é casado agora!!!

“*...O jardineiro é Jesus, e as árveres semos nozes..., semo nozes.. é que dá um câimbra...*” “*...essa aqui é fácil, sai por partes!!!*” *Valeu João, 1 grande abraço!!!*

Ao caro colega Marcus Cangussu (vulgo, prof. *Coxinha!* Ele não gosta deste apelido, não sei o porquê!!! *Rsrrsrsrsrs!*). “*Apague o quadro depois da sua aula...*” “*...G de Gibbs, cabeça de coxinha...*”. (cut from My Videos, by BRITO, G. M.)

A todos os meus caros colegas que um dia já pertenceram ao grupo de FÍSICO-QUÍMICA do DEQ / UFV, Laboratório 304 (2º Andar). Um grande abraço para todos vocês!

Aos demais colegas de laboratório e do Mestrado que contribuíram direta ou indiretamente nas minhas pesquisas. Um grande abraço!

Aos funcionários, técnicos e toda a tripulação do Departamento de Química que deram apoio e suporte para que este trabalho andasse a todo vapor desde o início. Muito Obrigado a todos vocês!

Aos meus caros “últimos” companheiros de República “*Tripulantes da República Pé Na Cova Lives Forever!!!*” Obrigado pela agradável convivência; William, Marcelo e Bruno!!! Sucesso a todos vocês... Um grande abraço!

E a Deus, seja Ele quem for, pois seja Ele quem for, ainda continua comigo!
ELE é tão louco quanto eu!!! Obrigado por tudo Senhor!

“...agora é só puxar o plug! Set me free!!!”

BIOGRAFIA

GILBERTO MAIA DE BRITO é filho de Gilberto Barros de Brito e Marilda A. Maia Barros de Brito, “capixaba”, nascido no dia 13 de Agosto na cidade de Coronel Fabriciano, Minas Gerais.

Em abril de 2001, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Gradou-se em 30 de julho de 2005 com o título de Bacharel em Química.

Em 2003, começou sua Iniciação Científica no Instituto de Biotecnologia Aplicada à Agropecuária – BIOAGRO, no Laboratório de Biotecnologia e Biodiversidade para o Meio Ambiente – LBBMA. Realizou pesquisas relacionadas com biossurfactante e descontaminação de areias de praia contaminadas com petróleo. Pesquisas que resultaram em trabalhos publicados em Congressos, numa Monografia, apresentada e aprovada em 30 de junho de 2005 e posteriormente num Pedido de Patente (PI 0604094–2), aceito em novembro de 2006.

Em fevereiro de 2004, foi aprovado em 1º lugar no concurso público para monitor de Química da Universidade Federal de Viçosa para atuar como professor de Química Geral e Inorgânica do Pré-Vestibular Popular do DCE/UFV. No qual atuou como professor até junho de 2005.

Em agosto de 2005, ingressou no curso de Pós-Graduação em Agroquímica, com bolsa de estudos concedida pela CAPES, em nível de Mestrado (*Stricto Sensu*), com ênfase em FÍSICO–QUÍMICA, pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Defendeu sua Dissertação em 25 de julho de 2007 e obteve o título de *Magister Scientiae* em Agroquímica.

Em setembro de 2006, foi aprovado em 1º lugar no concurso público para Professor Auxiliar I (Professor Substituto) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Atuou como professor, até Agosto de 2007, ministrando as disciplinas de QUI 100 – Química Geral, QUI 119 – Laboratório de Química Analítica Aplicada, QUI 107 – Laboratório de Química Geral e, para os cursos de Química, Bioquímica e Engenharia Química, a disciplina QUI 102 – Química Fundamental (aulas práticas).

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)	3
1.2 Sistemas Aquosos Bifásicos: partição de solutos	6
1.3 Polímeros e copolímeros: arquiteturas moleculares e propriedades	11
1.4 Soluções aquosas de polímeros e copolímeros	15
1.5 Extração e purificação de íons metálico em SAB	16
1.6 Aplicação dos SAB na partição de complexos inorgânico	19
2 OBJETIVOS	26
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	27
3.1 Materiais e reagentes	27
3.2 Construção dos Sistemas Aquosos Bifásicos	28
3.3 Diagramas de fases	28
3.4 Partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nos SAB	30
3.5 Coeficientes de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	30
3.6 Parâmetros termodinâmicos de partição do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	31
3.7 Análise estatística	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Diagrama de fases dos Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)	32

4.2	Partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB	35
4.3	Influência do eletrólito formador do SAB sobre a partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	43
4.4	Influência da massa molar do polímero formador do SAB sobre a partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	47
4.5	Varição da energia livre de Gibbs de transferência ($\Delta_{tr}G^\circ$) na partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	50
4.6	Influência da hidrofobicidade sobre o comportamento de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	55
5	CONCLUSÃO	62
6	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE	68

RESUMO

BRITO, Gilberto Maia, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2007.
Termodinâmica de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em Sistemas Aquosos Bifásicos. Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Orientadores: Jane Sélia dos Reis Coimbra e Nilda de Fátima Ferreira Soares.

Neste trabalho foi descoberto um terceiro ânion, o complexo octaédrico hexanitrocobaltato $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, a particionar espontaneamente da fase enriquecida em sal para a fase concentrada em polímero em Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB). Os SAB foram formados misturando soluções aquosas de polímeros de Poli(óxido de etileno) (PEO), de massas molares médias 3350, 4000, 10000 e 35000 g mol⁻¹, ou de copolímeros L35 e F68 com soluções aquosas de M_xSO_4 ($\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ ou Mg^{+2}) a 25 °C. Foi adicionado aos SAB alíquotas de 100 µL de solução aquosa do complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, em concentração igual a 19 %(m/m) e os valores do coeficiente de partição, K , foram calculados pela razão entre as concentrações do ânion nas fases superior e inferior. A partição do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ foi estudada considerando o parâmetro Comprimento da Linha de Amarração (CLA) que expressa a diferença de composição entre as fases. Observou-se que os valores de K aumentam exponencialmente com o aumento do CLA, semelhante ao comportamento do ânion nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Os valores de K do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ atingiram valores de 3040 e 812 em SAB formados por PEO4000/Li₂SO₄ e PEO4000/Na₂SO₄, respectivamente. Tais valores de partição são superiores aos dos ânions TcO_4^- e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ já particionados em SAB. O processo de transferência do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ foi interpretado baseado no modelo de Haynes e concluiu-se que ocorre diminuição da entalpia e entropia do sistema. Os eletrólitos formadores dos SAB afetam os valores de K do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ na ordem $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$, a mesma apresentada para partições com TcO_4^- e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Verificou-se que o aumento da massa molar do polímero (PEO) e da hidrofobicidade dos copolímeros (L35 e F68) diminuem a partição do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, mostrando a influência do parâmetro entropia conformacional na transferência deste ânion. Este comportamento pode ser atribuído às interações específicas entre o

complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e os segmentos óxido de etileno (EO) dos polímeros ou copolímeros presentes na fase superior dos SAB.

ABSTRACT

BRITO, Gilberto Maia, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, july of 2007.

Thermodynamic partition of anion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ in Aqueous Two Phase System. Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Jane Sélia dos Reis Coimbra and Nilda de Fátima Ferreira Soares.

In this work the partitioning behavior of a third anionic specie, octaedric complex, hexanitrocobaltate $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ was discovered. This anion was partitioned to the polymeric phase in a Aqueous Two Phase System (ATPS) espontaneously. The ATPS's were built by a mixture of stock aqueous solution of polymers Poly(ethylene oxide) (PEO) of average numeric molar mass 3350, 4000, 10000 or 35000 g mol⁻¹ or copolymers L35 or F68 with aqueous solutions of M_xSO_4 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ or Mg^{2+}) under 298.15 K. It was added aliquots of 100 μL of 19% (wt.) aqueous solution containing $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ into the ATPS's and the partition value, K , was calculated by the ratio of the concentration of $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ in the upper and bottom phases, respectively. The anion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ partitioning was studied considering the Tie-Line Length (TLL) parameter which express the composition difference between both phases. It was verified that the K values increased exponentially increasing the TLL. Similar behavior was observed by the anion nitroprusside, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. The $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ K values reached 3040 and 812 in ATPS formed by PEO4000/ Li_2SO_4 and PEO4000/ Na_2SO_4 , respectively. These partitioning values were higher than the ones found using TcO_4^- and $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ already partitioned in the same ATPS. The $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ transfer process is based upon Haynes' Model and it occurs decreasing both enthalpy and entropy parameters. The electrolytes that form the ATPS increase the K values for $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ in order $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$. The same order was verified for $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ partitioning in the same ATPS's studied. Increasing the polymer (PEO) average molar mass and increasing the hydrophobicity of the copolymers (L35 or F68) both have the effect of decrease the partitioning values for $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, showing the influence of the conformacional entropy influence upon the anion transfer process. This behavior was observed in the anion TcO_4^- partitioning, but not for the anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. This behavior can be attributed to the specific

interactions between the complex $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ and the ethylene oxides (EO) segments from polymers or copolymers in the ATPS.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ELL – Extração Líquido-Líquido

SAB – Sistemas Aquosos Bifásicos

A – ponto médio de uma Linha de Amarração

LA – Linha de Amarração

CLA – Comprimento da Linha de Amarração (%(m/m))

PC – Ponto Crítico

FS – Fase Superior do Sistema Aquoso Bifásico

FI – Fase Inferior do Sistema Aquoso Bifásico

IF – Interface do Sistema Aquoso Bifásico

$C_{polímero}^{FS}$ – concentração de polímero na fase superior (%(m/m))

$C_{eletrólito}^{FS}$ – concentração de eletrólito na fase superior (%(m/m))

G_{sist} – energia livre de Gibbs do sistema ($J mol^{-1}$)

T – temperatura na escala absoluta

p – pressão (Pa)

dG – variação infinitesimal da energia livre de Gibbs

μ – potencial químico a temperatura e pressão constantes ($J mol^{-1}$)

i – componente arbitrário

PEO – polímero Poli(óxido de etileno)

PEO3350 – Poli(óxido de etileno) de massa molar média numérica $3350 g mol^{-1}$

PEO4000 – Poli(óxido de etileno) de massa molar média numérica $4000 g mol^{-1}$

PEO10000 – Poli(óxido de etileno) de massa molar média numérica $10000 g mol^{-1}$

PEO35000 – Poli(óxido de etileno) de massa molar média numérica $35000 g mol^{-1}$

PPO – Poli(óxido de propileno)

$\alpha, \beta Ig$ – proteínas do tipo alfa ou beta Lactoglobulina

n – grau de polimerização do polímero

EO – segmento de óxido de etileno

K – coeficiente termodinâmico de partição

a – parâmetro atividade

$\gamma_{i,\infty}$ – coeficiente de atividade do componente i em regime de diluição infinita

pH – potencial hidrogeniônico

$\Delta_{mix}S^o$ – variação finitesimal da entropia padrão do processo de mistura ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 N – número total de sítios reticulares no modelo de Flory-Hüggins
 Φ – fração volumétrica de sítios reticulares no modelo de Flory-Hüggins
 X_i – grau de polimerização do polímero no modelo de Flory-Hüggins
 $\Delta_{mix}U$ – variação finitesimal da energia interna do processo de mistura (J mol^{-1})
 $\Delta_{mix}H^o$ – variação finitesimal da entalpia padrão do processo de mistura (J mol^{-1})
 $W_{i,j}$ – parâmetro interacional do par potencial $i-j$ (J mol^{-1})
 ε – energia associada à interação intermolecular (J mol^{-1})
 ρ – densidade numérica de sítios reticulares
 $\Delta_{tr}G^o$ – variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência (J mol^{-1})
 M^{n+} – íon metálico
 TcO_4^- – íon pertecnetato
 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ – ânion complexo hexanitrocobaltato
 NP^{2-} – ânion complexo nitroprussiato
 IV – infravermelho
 k – constante de Boltzmann ($k = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
 $[\text{H}_2\text{O}]$ – concentração de água (%(m/m))
 $\Delta[\text{H}_2\text{O}]$ – diferença de concentração de água entre as fases (%(m/m))
 $[\text{PEO}]$ – concentração de Poli(óxido de etileno) (%(m/m))
 $\Delta[\text{PEO}]$ – diferença de concentração de polímero Poli(óxido de etileno) entre as fases (%(m/m))
 inf – inferior
 sup – superior
 $\Delta_{A-B}H^o$ – variação finitesimal da entalpia padrão associada ao rompimento ou à formação dos pares potenciais A e B (J mol^{-1})
 R^2 – coeficiente de determinação
 $S.D.$ – desvio-padrão amostral
 p – nível de significância
 χ^2 – teste de hipótese chi-quadrado

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Representação esquemática do diagrama de fases retangular de um SAB.	4
FIGURA 2	Arquitetura molecular da unidade constitucional repetitiva de óxido de etileno.	11
FIGURA 3	Arquitetura molecular da unidade constitucional repetitiva de óxido de propileno (PO).	12
FIGURA 4	Arquitetura molecular do copolímero tribloco formado por PEO–PPO–PEO.	13
FIGURA 5	Representação da estrutura tridimensional octaédrica do complexo aniônico Nitroprussiato (NP^{2-}).	20
FIGURA 6	Coeficientes de partição do NP^{2-} em função do CLA em SAB formados por PEO 35000 em diferentes sais de sulfato [8].	20
FIGURA 7	Modelo de interação Li^+ –PEO. Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa.	22
FIGURA 8	Coeficientes de partição em função do CLA para os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●) em SAB formados por PEO4000 em Na_2SO_4 a 25 °C [46].	23
FIGURA 9	Representação da estrutura tridimensional octaédrica do complexo aniônico Hexanitrocobaltato.	24
FIGURA 10	Representação esquemática de um diagrama de fases retangular contendo cinco Linhas de Amarração para o SAB formado por copolímero L35/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C [56].	29
FIGURA 11	Diagramas de fases para os SAB formados por PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (▲) e PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (●), ambos a 25 °C [56].	33
FIGURA 12	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA do SAB formado por PEO4000/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{SO}_4$ (●) e por PEO4000/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (■), a 25 °C.	35

FIGURA 13	Representação da estrutura tridimensional octaédrica dos ânions complexos nitroprussiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ (à esquerda), do pentacianonitrosilmanganato $[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ (ao centro) e do hexanitrocobaltato $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (à direita).	36
FIGURA 14	Coeficiente de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (●) em função dos CLA do SAB formado por PEO4000/ H_2O / Na_2SO_4 , a 25 °C.	37
FIGURA 15	Coeficiente de partição dos ânions complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▼) em função dos CLA do SAB formado por PEO4000/ H_2O / Na_2SO_4 , a 25 °C.	37
FIGURA 16	Coeficientes de partição dos ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (●), $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ (■) e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (▼) em função do CLA dos SAB formados por PEO35000/ H_2O / Na_2SO_4 , a 25 °C.	38
FIGURA 17	Representação esquemática da arquitetura molecular dos grupos nitro (a) e nitrito (b), ambos coordenados ao metal M de um complexo inorgânico [61].	41
FIGURA 18	Espectro de Infravermelho (IV) do complexo inorgânico $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ no estado sólido.	42
FIGURA 19	Espectro de Infravermelho (IV) do complexo $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ em H_2O com concentração de 10 %(m/m).	42
FIGURA 20	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 em Li_2SO_4 (●), Na_2SO_4 (■) e PEO3350 em MgSO_4 (▼), a 25 °C.	44
FIGURA 21	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO10000 em Li_2SO_4 (●), Na_2SO_4 (■) e MgSO_4 (▼), a 25 °C.	45
FIGURA 22	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO35000 em Li_2SO_4 (●), Na_2SO_4 (■) e MgSO_4 (▼), a 25 °C.	45
FIGURA 23	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), PEO10000 (■) e PEO35000 (▼) em Li_2SO_4 , a 25 °C.	47

FIGURA 24	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), PEO 10000 (■) e PEO35000 (▼) em Na_2SO_4 , a 25 °C.	48
FIGURA 25	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), PEO 10000 (■) e PEO35000 (▼) em MgSO_4 , a 25 °C.	48
FIGURA 26	Representação de soluções aquosas contendo macromoléculas nos regimes de concentração diluído (PEO3350 ou 4000 g mol^{-1}) (à esquerda) e concentrado (PEO35000 g mol^{-1}) (à direita).	49
FIGURA 27	Valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função do CLA para o ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB formados por PEO4000 (■), 10000 (▲) e 35000 (●) em Li_2SO_4 a 25 °C.	51
FIGURA 28	Valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função do CLA para o ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB formados por PEO4000 (■), 10000 (●) e 35000 (▲) em Na_2SO_4 a 25 °C.	52
FIGURA 29	Razões entre $\Delta_{tr}G^\circ$ dos ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (■) e entre $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (●) em função do CLA para os SAB formados por PEO4000/ Li_2SO_4 a 25 °C.	53
FIGURA 30	Razões de $\Delta_{tr}G^\circ$ entre ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (■) e entre $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (●) em função do CLA para os SAB formados por PEO4000/ Na_2SO_4 a 25 °C.	54
FIGURA 31	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), L35 (▼) e F68 (■) em Na_2SO_4 , ambos a 25 °C.	56
FIGURA 32	Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO3350 (●), L35 (▼) e F68 (■) em MgSO_4 , ambos a 25 °C.	57
FIGURA 33	Variação da energia livre de Gibbs de transferência do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), L35 (▼) e F68 (■) em Na_2SO_4 , ambos a 25 °C.	58

FIGURA 34 Variação da energia livre de Gibbs de transferência do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), L35 (▼) e F68 (■) em Na_2SO_4 , ambos a 25 °C. 58

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	Biopartículas particionadas em diferentes SAB.	16
TABELA 2	Sistemas Aquosos Bifásicos aplicados à partição de alguns íons metálico.	17
TABELA 3	Comprimento das Linhas de Amarração (CLA), em %(m/m), para os SAB formados por polímeros de Poli(óxido de etileno) (PEO) e M_xSO_4 ($M = Na^+$, Li^+ ou Mg^{2+}), a 25 °C.	32
TABELA 4	Comprimento das Linhas de Amarração (CLA), em %(m/m), para os SAB formados por copolímeros L35 ou F68 com M_xSO_4 ($M = Na^+$, Li^+ ou Mg^{2+}), a 25 °C.	33
TABELA 5	Diferença da concentração de H_2O entre as fases superior e inferior dos SAB formado por PEO4000 em M_xSO_4 ($M = Li^+$ ou Na^+) e por PEO3350 em $MgSO_4$, ambos a 25 °C.	40
TABELA 6	Diferença da concentração de H_2O entre as fases superior e inferior dos SAB formado por PEO35000 em M_xSO_4 ($M = Li^+$, Na^+ ou Mg^{2+}), a 25 °C.	40

1 INTRODUÇÃO

Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB), a cada dia, se apresentam como uma metodologia eficiente, ambientalmente segura e economicamente viável [1] para a extração e purificação de diversos materiais como biopartículas (vírus, enzimas e proteínas) [2–4], materiais farmacêuticos [5] e íons metálico [6].

Muitos esforços se concentraram para tentar explicar o comportamento de transferência de espécies químicas eletricamente carregadas nos SAB. Diversos íons metálico, os cátions em especial, incluindo íons com propriedades radioativas [7] ao serem particionados em SAB, permaneceram na fase rica em eletrólito, ou seja, a fase inferior.

Entretanto, em 1996 Rogers e colaboradores [7] descobriram o ânion pertecnetato, TcO_4^- , sendo este o primeiro ânion que se transfere, espontaneamente e sem o uso de qualquer espécie extratante, para a fase enriquecida de polímero, ou seja, a fase superior do SAB. Um modelo teórico proposto por Rogers e colaboradores [7], relacionava valores de coeficiente de partição em função do parâmetro termodinâmico variação da energia livre de Gibbs padrão de hidratação, $\Delta_{\text{hydr}}G^\circ$, dos íons metálico e do ânion TcO_4^- . Segundo esse modelo, íons com valores de $\Delta_{\text{hydr}}G^\circ$ pequenos ou muito negativos, permanecem na fase rica em eletrólito. Os íons com valores de $\Delta_{\text{hydr}}G^\circ$ elevados ou pouco negativos, como o ânion TcO_4^- , se transferem, quase quantitativamente para a fase polimérica do SAB.

Buscando maior compreensão da partição de ânions em SAB, em 2006 foi descoberto por Da Silva e colaboradores [8] um segundo ânion que se transfere, espontaneamente, para a fase enriquecida em polímero. Trata-se do ânion complexo hexacoordenado, o pentacianonitrosilferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, comumente conhecido na literatura como nitroprussiato, NP^{2-} .

Da Silva e colaboradores [8] propuseram um modelo teórico, baseado no modelo de Haynes [9] e na teoria de rede de Flory-Huggins [10], que explicou o comportamento de transferência do ânion NP^{2-} nos SAB estudados. Tal modelo considera a interação intermolecular específica entre o segmento óxido de etileno (EO) do polímero e o grupo nitrosil, NO, do nitroprussiato como fator governante da partição desse ânion no SAB.

Cabe ressaltar que as interações entre o soluto, no caso os íons metálico, e os componentes formadores do SAB, como os polímeros e eletrólitos, até então, eram negligenciadas no modelo proposto por Rogers e colaboradores [7], ou seja, segundo estes autores o comportamento de partição de íons metálico independe das interações intermoleculares com os componentes formadores dos SAB.

Entretanto, ainda havia a necessidade de maior compreensão do comportamento de partição de ânions em SAB. Portanto, esforços foram concentrados na busca de ânions complexos com grupamentos semelhantes ao NO e que fossem capazes de se transferirem para a fase polimérica nos SAB.

Em 2007, nós descobrimos um terceiro ânion complexo que se transfere espontaneamente para a fase rica em polímero do SAB, o hexanitrocobaltato, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

O hexanitrocobaltato se transferiu para a fase polimérica do SAB de forma mais intensa do que os ânions pertecnetato, TcO_4^- , e nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. O comportamento de transferência desse ânion foi explicado pelas interações intermoleculares específicas entre o grupamento nitro, NO_2 , do complexo e o segmento de óxido de etileno (EO) do polímero.

O hexanitrocobaltato, assim como o nitroprussiato, possuem diversas aplicações nos setores da medicina e farmácia. Entretanto, cabe ressaltar que o fenômeno de transferência desses ânions complexos e demais solutos eletricamente carregados em SAB ainda não é totalmente compreendido.

Portanto, para a aplicação efetiva desses ânions complexos, estudos detalhados envolvendo experimentos de partição utilizando moléculas modelo e a busca por novos ânions que particionam em SAB são necessários. Pois, relacionando parâmetros termodinâmicos de transferência como entropia, entalpia e energia livre de Gibbs com valores de coeficiente de partição desses ânions, auxiliará na elucidação e na predição do comportamento de transferência de ânions e outros solutos em SAB.

1.1 Sistemas Aquosos Bifásicos

Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) são formados pela mistura de soluções aquosas de dois polímeros configuracionalmente distintos ou pela combinação de uma solução aquosa contendo polímero e outra contendo certos tipos de eletrólitos [11]. Nestas condições, tais sistemas se apresentam como bifásicos, isto é, possuem 2 regiões com propriedades termodinâmicas intensivas diferentes. Nos SAB, a fase superior contém polímero enquanto que a inferior contém eletrólitos, sendo que a água é o componente presente, majoritariamente, em ambas as fases.

Historicamente, o conhecimento a respeito da existência de SAB data do fim do século XIX, mais precisamente em 1896, com observações realizadas por Beijerinck [12], que obteve SAB ao misturar soluções aquosas de ágar e gelatina em determinados intervalos de temperatura e composição dos sistemas [12,13].

O comportamento desses sistemas foi estudado e aplicado, de forma pioneira, pelo sueco Per-Åke Albertsson [14] em 1956 ao particionar cloroplastos em SAB formados por Poli(etileno glicol) (PEG) e eletrólitos.

No diagrama de fases dos SAB, representado pela Figura 1, os valores das concentrações tanto de sal quanto de polímero são geralmente representados em porcentagem mássica, %(m/m). No diagrama, o eixo das abscissas representa a concentração de sal, e o das ordenadas a concentração de polímero presentes no sistema. O diagrama também informa em quais composições globais o sistema se encontra homogêneo ou heterogêneo, sendo essas duas regiões separadas pela Linha Binodal (LB).

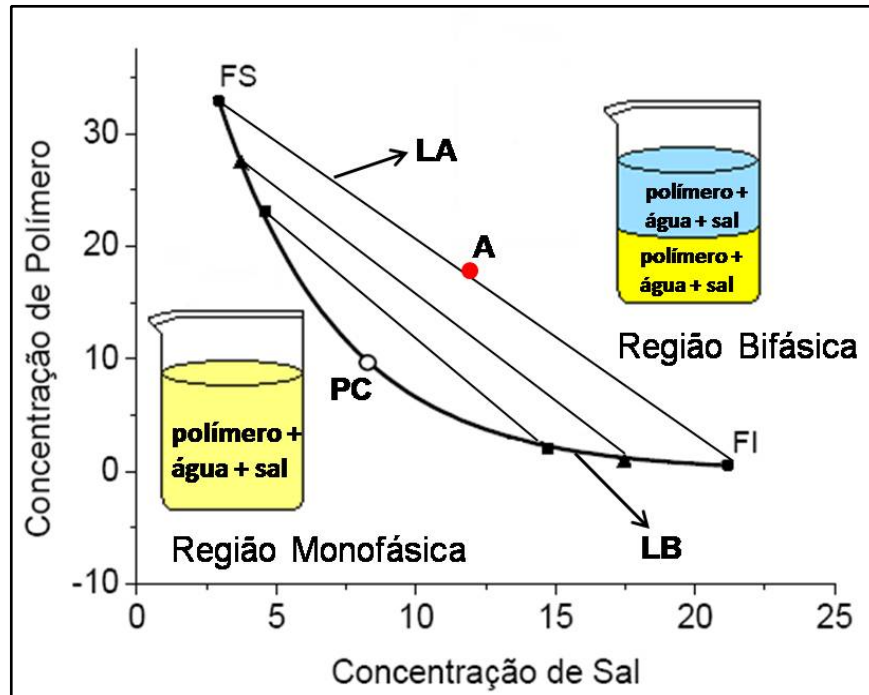


FIGURA 1 Representação esquemática do diagrama de fases retangular de um SAB.

Os dados de equilíbrio apresentados nos diagramas de fases, estão relacionados com a variação da energia livre de Gibbs do sistema, ΔG_{sist} . Este parâmetro físico-químico é importante para a compreensão dos mecanismos que governam o processo de transferência de um determinado soluto no SAB.

A Linha Binodal (LB) é obtida ligando-se os valores da composição das fases superior e inferior em que o sistema se apresenta como bifásico e em equilíbrio termodinâmico. Portanto, valores de concentração de polímero e de sal abaixo da LB, corresponde a um sistema monofásico e valores de concentração de polímero e de sal acima da LB, corresponde a um sistema bifásico.

A posição da binodal num diagrama de fases, varia com o tipo e a massa molar média numérica do polímero, natureza química do sal, temperatura, pressão e pH do meio [15].

No diagrama de fases também estão representadas três Linhas de Amarração (LA), sendo que uma delas une os pontos FS, A e FI. Os pontos FS e FI representam a composição de polímero e de sal das fases superior e inferior, respectivamente, do SAB. A quantidade, em massa, de água presente em cada uma

das fases é complementar a soma das quantidades, em massa, das composições de polímero e de sal.

O ponto A, localizado no ponto médio da LA que une os pontos FS e FI, representa um ponto em que se obtém um sistema bifásico, em equilíbrio termodinâmico, com o mesmo volume de fases superior e inferior.

A obtenção das linhas de amarração é importante, pois todas as misturas com composições globais pertencentes a uma mesma linha de amarração fornecerão fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas idênticas (composição, por exemplo), porém com propriedades termodinâmicas extensivas (volume, por exemplo) diferentes. O mesmo princípio aplica-se às fases inferiores.

O estado de equilíbrio termodinâmico dos SAB é alcançado quando a Energia Livre de Gibbs do sistema é minimizada ao máximo, ou seja, $dG = 0$ e o potencial químico de cada componente formador das fases for igual nas fases superior e inferior e também na interface (IF) [11], segundo as Equações 1, 2, 3 e 4.

$$\mu_{polímero}^{FS} = \mu_{polímero}^{FI} = \mu_{polímero}^{IF} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

$$\mu_{cátion}^{FS} = \mu_{cátion}^{FI} = \mu_{cátion}^{IF} \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

$$\mu_{ânion}^{FS} = \mu_{ânion}^{FI} = \mu_{ânion}^{IF} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

$$\mu_{H_2O}^{FS} = \mu_{H_2O}^{FI} = \mu_{H_2O}^{IF} \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

Um parâmetro termodinâmico utilizado, em estudos com SAB, para medir a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases em equilíbrio é o Comprimento da Linha de Amarração (CLA). O CLA é um valor numérico calculado que mede a distância entre os pontos FS e FI no diagrama de fases (Figura 1).

O CLA é calculado em função das diferenças de concentração dos componentes em cada fase do SAB, de acordo com a Equação 5.

$$CLA = \sqrt{(C_{polímero}^{FS} - C_{polímero}^{FI})^2 + (C_{eletrólito}^{FS} - C_{eletrólito}^{FI})^2} \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

Sendo que, $C_{polímero}^{FS}$ e $C_{polímero}^{FI}$ são as concentrações, em %(m/m), de polímero nas fases superior e inferior, respectivamente, enquanto que, $C_{eletrólito}^{FI}$ e $C_{eletrólito}^{FS}$ são as concentrações, em %(m/m), do eletrólito presente nas fases inferior e superior respectivamente.

Cabe ressaltar que, quanto maior o valor do CLA, maior será a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, elevando, conseqüentemente, a eficiência na extração e/ou partição do soluto de interesse no SAB.

No diagrama de fases existe um ponto que representa o limite no qual o CLA, teoricamente, tende a zero. Trata-se do Ponto Crítico (PC), ou seja, é o ponto em que existiriam, hipoteticamente, duas regiões distintas, porém dotadas de propriedades termodinâmicas intensivas exatamente iguais.

1.2 Sistemas Aquosos Bifásicos: partição de solutos

O coeficiente de partição, K , é um parâmetro termodinâmico definido pela razão das atividades (a_i) do soluto presente nas fases superior e inferior, respectivamente, do SAB. Nos estudos de partição é comum que a concentração do soluto seja relativamente pequena, ou seja, sob diluição infinita.

Portanto, considerando esta condição, o coeficiente de atividade á diluição infinita, $\gamma_{i,\infty}$, utilizado para corrigir o valor da concentração, tenderá a 1 e o valor da atividade será igual ao da concentração. Baseado neste formalismo, o coeficiente de partição é calculado de acordo com a Equação 6.

$$K = \frac{[soluto]_i^{FS}}{[soluto]_i^{FI}} \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

Sendo que, $[soluto]_i^{FS}$ e $[soluto]_i^{FI}$ são os valores da concentração, em mol L⁻¹, do soluto “i”, por exemplo, presente nas fases superior e inferior, respectivamente, do SAB.

Naturalmente, os valores de K podem ser afetados por diversos fatores como a temperatura, pH, natureza química do polímero, tipos de eletrólito e de soluto, valor do CLA, concentração do soluto e a própria composição das fases do SAB.

Mesmo com inúmeros estudos e resultados de partição, ainda não se compreende totalmente as forças motrizes que governam o comportamento de partição de um soluto em SAB. Portanto, com o objetivo de melhor compreender tais forças motrizes, os resultados experimentais de partição são interpretados à luz de modelos termodinâmicos, em especial, o de Haynes e colaboradores [9] baseado na teoria de Flory-Hüggins [10].

A teoria de rede de Flory-Hüggins [10], abstraída da teoria de Van Laar, considera uma macromolécula linear e flexível constituída de uma seqüência de segmentos idênticos.

Considerando a macromolécula em solução, a distribuição dos seus segmentos é feita numa rede tridimensional descrita pelo Modelo de Lattice. Cada segmento da macromolécula ocupa um sítio da rede, ou seja, o volume do segmento da macromolécula no sítio da rede é idêntico ao volume das moléculas do solvente, que, por sua vez, ocupam outros sítios da rede. A partir desse formalismo, foi deduzida uma equação matemática (Equação 7) que relaciona a variação da entropia de mistura, $\Delta_{mix}S$, em função da fração de sítios ocupados e do grau de polimerização da macromolécula.

$$\Delta_{mix}S = -NR \sum_{i=1}^m \frac{\Phi_i}{X_i} \ln \Phi_i \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

Sendo que N é o número total de sítios do retículo, Φ_i é a fração volumétrica de sítios ocupados, X_i é o grau de polimerização da macromolécula e R é a constante universal dos gases ideais.

A Equação 7 prevê que a contribuição entrópica, $\Delta_{mix}S$, diminui com o aumento de X_i , ou seja, é reflexo dos vínculos entre os segmentos da macromolécula que começam a surgir.

Outro fator na teoria de Flory-Hüggins [10] é a contribuição de natureza entálpica (Equação 8) relacionada com as interações intermoleculares entre os componentes formadores do SAB que ocorre por meio da ruptura e formação de pares potenciais.

A Equação 8 é escrita considerando que o retículo, contendo segmentos da macromolécula e moléculas do solvente, é incompressível. Portanto, a seguinte igualdade pode ser escrita como $\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}U$.

$$\Delta_{mix}H = N \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \Phi_i \Phi_j W_{ij} \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

Sendo que W_{ij} é a energia total dos pares potenciais proveniente da ruptura e formação de interações intermoleculares. A energia total desses pares potenciais é, matematicamente, representada pela Equação 9.

$$W_{ij} = z \left[\Gamma_{ij} - \frac{1}{2} (\Gamma_{ii} + \Gamma_{jj}) \right] \quad \text{EQUAÇÃO 9}$$

Sendo que Γ_{ii} e Γ_{jj} , são os valores de energia necessária para romper as interações intermoleculares existente entre as moléculas do tipo “i” ou entre as do tipo “j”, respectivamente, ou seja, trata-se da energia potencial dos pares “i-i” e “j-j”.

O termo Γ_{ij} é o valor das energias liberada e absorvida durante a formação de um par potencial do tipo “i-j”. O parâmetro W_{ij} também é definido como sendo a metade da energia necessária para permutar uma molécula do tipo “i” contida numa solução de “i” puro, em que as moléculas interagem com Z moléculas vizinhas e uma molécula do tipo “j” contida numa solução de “j” puro para formar $2Z$ diferentes pares do tipo “i-j”. Valores em que $W_{ij} > 0$, indicam interações endotérmicas entre os componentes “i” e “j”.

O modelo proposto por Haynes e colaboradores [9], visa prever, mesmo que qualitativamente, as causas que levam um determinado soluto a se concentrar preferencialmente numa das fases do SAB. Nesse modelo, a força responsável pela transferência de um soluto no SAB é constituída por uma componente de natureza entrópica e outra entálpica. A componente entrópica é expressa, matematicamente, pela Equação 10.

$$\ln K_{\text{soluto}} = \frac{M_{\text{soluto}}}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad \text{EQUAÇÃO 10}$$

Sendo que M_{soluto} é a massa molar do soluto, ρ é o número de sítios do retículo por unidade de volume e as razões $\frac{n^{FS}}{V^{FS}}$ e $\frac{n^{FI}}{V^{FI}}$ são os valores das densidades numéricas de moléculas do soluto presente nas fases superior e inferior do SAB, respectivamente.

Portanto, a Equação 10 indica que, na ausência de efeitos entálpico-dirigentes, a partição do soluto ocorrerá, isto é, caso haja diferença no número de moléculas por unidade de volume, entre as fases superior e inferior. Nesta condição, o soluto particionará para a fase que contiver a maior densidade numérica de moléculas, o que significa que esta fase poderá acomodar o soluto de muitas maneiras diferentes aumentando sua partição.

Por outro lado, considerando um sistema em que as contribuições devido a efeitos entrópicos são negligenciadas ou que a densidade numérica de sítios do retículo de ambas as fases são idênticas, o coeficiente termodinâmico de partição, K , de um soluto num SAB é expresso, matematicamente, de acordo com a Equação 11.

$$\ln K_{\text{soluto}} = -\frac{M_{\text{soluto}}}{RT} \left[\sum_{i \neq (i=\text{soluto})}^m (\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) W_{i-\text{soluto}} - \sum_{i \neq (i=\text{soluto})}^{m-1} \sum_{j \neq i+1 (j=\text{soluto})}^m (\phi_i^{FS} \phi_j^{FS} - \phi_i^{FI} \phi_j^{FI}) W_{ij} \right] \quad \text{EQUAÇÃO 11}$$

Sendo que ϕ_i^{FS} e ϕ_i^{FI} são as frações volumétricas do componente “i” presente nas fases superior e inferior, respectivamente. As variáveis ϕ_j^{FS} e ϕ_j^{FI} são as frações volumétricas do componente “j” presente nas fases superior e inferior, respectivamente e W_{ij} é o valor da energia do par potencial “i-j” definido segundo a Equação 9.

O somatório duplo, no lado direito da Equação 11, prevê a diferença de energia associada a cada fase do SAB, devido às diferentes interações intermoleculares entre os próprios componentes de cada fase.

O termo $\sum_{i=1(i \neq soluto)}^{m-1} \sum_{j=i+1(j \neq soluto)}^m \phi_i^{FS} \phi_j^{FS} W_{ij}$ na Equação 11 fornece a entalpia

total de formação da fase superior sem o soluto, também conhecida como “auto-energia” da fase.

Portanto, cabe ressaltar que a relação entre K_{soluto} e a auto-energia das fases superior e inferior, surge porque ao longo do processo de transferência do soluto, a inserção do mesmo numa das fases envolve rompimento e formação de interações entre os componentes da fase para criar uma cavidade capaz de “abrigar” o soluto. Em outras palavras, se a fase superior de um SAB possuir uma auto-energia maior do que a da fase inferior, o soluto se concentrará preferencialmente, na fase superior para minimizar o excesso de energia livre de Gibbs do sistema, isto é, na ausência de contribuições entrópicas e interações entre o soluto e os componentes de cada fase do SAB.

O valor de K_{soluto} é, geralmente, expresso como sendo a soma das contribuições de natureza entrópica (Equação 10) e entálpica (Equação 11), segundo a Equação 12.

$$\ln K_{soluto} = -\frac{M_{soluto}}{RT} \left[\sum_{i=1(i \neq soluto)}^m (\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) W_{i-soluto} - \sum_{i=1(i \neq soluto)}^{m-1} \sum_{j=i+1(j \neq soluto)}^m (\phi_i^{FS} \phi_j^{FS} - \phi_i^{FI} \phi_j^{FI}) W_{ij} \right] + \frac{M_{soluto}}{\rho} \left(\frac{\eta^{FS}}{V^{FS}} - \frac{\eta^{FI}}{V^{FI}} \right)$$

EQUAÇÃO 12

1.3 Polímeros e copolímeros: arquiteturas moleculares e propriedades

Além dos polímeros, os copolímeros diblocos, triblocos ou randômicos, também são bastante utilizados na construção dos SAB. Portanto, dado a importância dos polímeros e copolímeros, cabe uma breve discussão a respeito das respectivas arquiteturas, propriedades e definições.

Macromoléculas são definidas como moléculas construídas a partir de um grande número de átomos. Toda macromolécula consiste de pelo menos uma cadeia de átomos ligados ao longo da molécula inteira [16].

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), polímero é definido como uma substância composta de moléculas caracterizadas pela múltipla repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidades constitucionais) ligados uns aos outros em quantidade suficiente para fornecer um conjunto de propriedades que não variam acentuadamente com a adição ou remoção de uma ou de pequenas unidades constitucionais [16].

Portanto, o polímero Poli(óxido de etileno) (PEO) é uma macromolécula formada por uma cadeia principal constituída por unidades constitucionais repetitivas, também chamada de *mer*, do tipo óxidos de etileno (EO), $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ (Figura 2), unidas por ligações covalentes e grupos terminais $\text{R}_1 = \text{OH}$ e $\text{R}_2 = \text{H}$.

Comumente o PEO também é chamado de Poli(etileno glicol) (PEG) por causa do polímero ser obtido por meio de reações de polimerização a partir do etileno glicol. Mas não há qualquer tipo de restrição quanto ao emprego de ambas nomenclaturas.

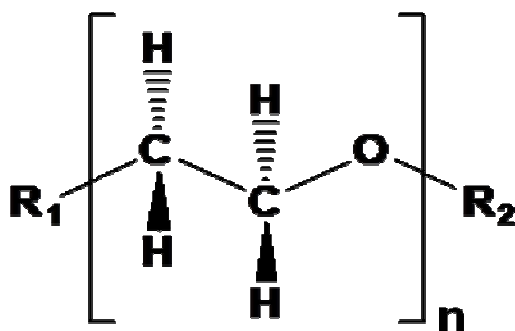


FIGURA 2 Arquitetura molecular da unidade constitucional repetitiva de óxido de etileno.

A letra “*n*” representa o grau de polimerização do polímero, ou seja, indica quantas vezes o monômero se repete ao longo da cadeia polimérica. O grau de polimerização também pode ser definido, matematicamente, pela Equação 13.

$$n = \frac{(M_{polímero} - M_{GF1} - M_{GF2})}{M_{monômero}} \quad \text{EQUAÇÃO 13}$$

Sendo $M_{polímero}$, $M_{monômero}$, M_{GF1} e M_{GF2} , as massas molares do polímero, do monômero e dos Grupos Funcionais 1 e 2 respectivamente.

A unidade constitucional repetitiva está relacionada com a estrutura da cadeia macromolecular e com o processo de polimerização, ou seja, o método de síntese da macromolécula é que governará o tamanho da macromolécula.

Copolímeros, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), são produzidos a partir de dois ou mais tipos de monômeros ligados entre si por ligações covalentes ou por deficiência de elétrons e que se repetem ao longo de uma cadeia principal. As proteínas, por exemplo, são copolímeros formados por aproximadamente 20 tipos de amino ácidos em ordem irregular, mas com a mesma seqüência ao longo da cadeia [17].

Os copolímeros da série *Pluronic* também são macromoléculas constituídas por duas ou mais unidades monoméricas diferentes que se repetem ao longo da cadeia principal. As duas unidades monoméricas repetitivas são as de óxido de etileno (EO) (Figura 2) e de óxido de propileno (PO), $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$, (Figura 3) [18].

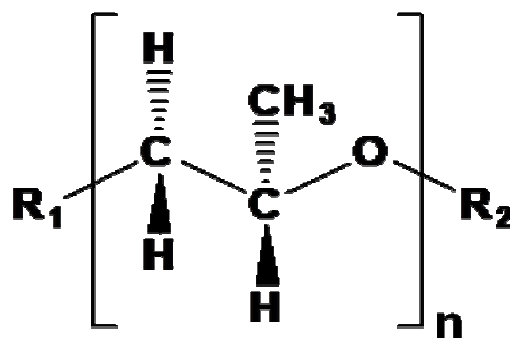


FIGURA 3 Arquitetura molecular da unidade constitucional repetitiva de óxido de propileno (PO).

A nomenclatura utilizada para os copolímeros se baseia em letras maiúsculas seguidas de números que representam, respectivamente, o estado de agregação do copolímero puro e a fração em massa de blocos de segmentos EO presentes no copolímero. A letra L indica que o copolímero puro é líquido e a F, indica que o copolímero puro é formado por flocos, ambos à temperatura e pressão ambientes.

Portanto, o copolímero L35 é um líquido que possui, em média, 950 g mol^{-1} de blocos PO e 50% em massa de blocos EO em sua estrutura. Já o copolímero F68 é formado por flocos com 1750 g mol^{-1} , em média, de blocos PO e 80% em massa de blocos EO em sua estrutura.

Os copolímeros são comumente representados pela união entre os blocos de EO e PO como $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$ (Figura 4) [18]. Sendo que m e n representam o grau de polimerização das unidades EO e PO respectivamente. Geralmente o copolímero L35 é representado por $(EO)_{11}(PO)_{16}(EO)_{11}$ e o F68 por $(EO)_{76}(PO)_{30}(EO)_{76}$.

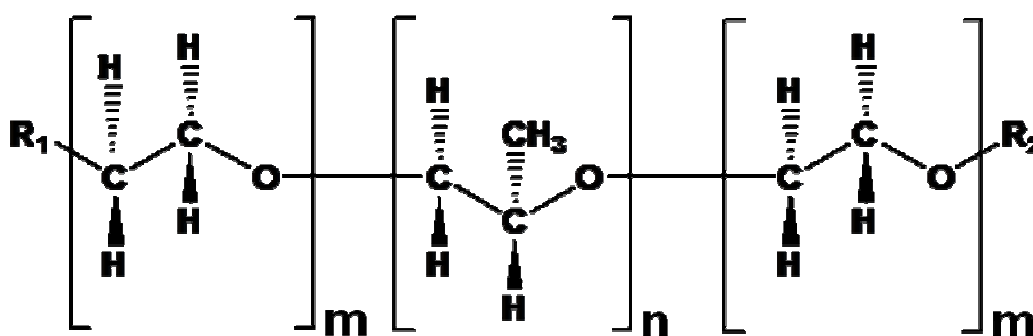


FIGURA 4 Arquitetura molecular do copolímero tribloco formado por PEO–PPO–PEO.

As macromoléculas dos polímeros e dos copolímeros sintéticos nunca são do mesmo tamanho, em outras palavras, as amostras poliméricas são, na verdade, uma mistura de moléculas com tamanhos diferentes. A maioria das amostras de polímeros ou copolímeros consiste de uma mistura de polímeros ou copolímeros com diferentes graus de polimerização, ou seja, tais amostras são de natureza polimolecular [17].

A polimolecularidade de uma amostra seja de polímero ou de copolímero, está relacionada com o fato de o grau de polimerização e a massa molar de tais

materiais serem valores numéricos médios. A polimolecularidade ocorre devido ao processo de síntese da maioria desses materiais não ser totalmente controlado [17].

Considerando uma amostra de polímero ou copolímero sintético, verifica-se normalmente que o tamanho das cadeias são distribuídos segundo uma função de distribuição estatística que é reflexo do próprio mecanismo ou da condição da reação de polimerização [16] [17].

Portanto, a massa molar média de uma amostra de polímero pode ser numérica ou mássica. A massa molar média numérica leva em consideração o grau de polimerização da macromolécula, enquanto que a massa molar média mássica leva em consideração a massa do monômero. As massas molares médias numérica e mássica são, matematicamente, escritas de acordo com as Equações 14 e 15, respectivamente [17].

$$\langle M \rangle_{numérica} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i M_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \text{EQUAÇÃO 14}$$

$$\langle M \rangle_{mássica} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i M_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad \text{EQUAÇÃO 15}$$

Sendo M_i a massa molar das moléculas do componente “i”, m_i a massa do monômero de moléculas “i” e n_i o grau de polimerização das moléculas “i”.

A razão entre as massas molares médias mássica e numérica representa o índice de polimolecularidade, Q , ou seja, é um valor numérico que expressa o quanto são diferentes os tamanhos das moléculas de uma amostra de polímero. Este índice pode ser escrito, matematicamente, segundo a Equação 16 [17].

$$\frac{\langle M \rangle_{mássica}}{\langle M \rangle_{numérica}} = 1 \quad \text{EQUAÇÃO 16}$$

O índice Q pode assumir valores menor, maior ou igual a 1, dependendo da homogeneidade da amostra de polímero. Para $Q = 1$, por exemplo, diz-se que uma amostra de polímero é homogênea com relação ao tamanho das cadeias [17].

Entretanto, para valores em que $Q < 1$ ou $Q > 1$, a amostra de polímero é considerada não-homogênea com relação ao tamanho das cadeias [17].

Portanto, cabe dizer que todas as propriedades relacionadas aos polímeros, tais como, viscosidade, transição vítrea e decomposição térmica, são propriedades médias em consequência da função de distribuição da massa molar de uma amostra de polímero, que também é representada por um valor médio.

Nos últimos anos tornou-se claro que o comportamento e propriedades dos polímeros e copolímeros são influenciadas não apenas pela massa molar média mas também pelo tipo de distribuição da massa molar. A razão básica é que algumas propriedades, incluindo forças tensora e de impacto, são especificamente governadas pelas pequenas moléculas. Entretanto, para outras propriedades como a viscosidade, a influência da parte média das cadeias é predominante e outras propriedades, como elasticidade, é altamente dependente da quantidade das maiores cadeias presentes na amostra de polímero [17].

1.4 Soluções aquosas de polímeros e copolímeros

Numa solução aquosa de PEO, o átomo de oxigênio, dotado de dois pares de elétrons não-ligantes, funciona como uma espécie de “doador” de elétrons para os átomos de hidrogênio das moléculas de água. Portanto, interações intermoleculares relativamente fortes, entre os grupamentos EO do polímero e as moléculas de água, são estabelecidas garantindo ao polímero conformações não aleatórias.

Nas soluções aquosas de copolímeros, o bloco intermediário PPO interage de maneira menos intensa com as moléculas de água do que os blocos de PEO, devido à existência de um grupamento metileno na cadeia do segmento PPO. Naturalmente, dependendo da proporção de segmentos de PEO e PPO presentes ao longo da cadeia, obtém-se soluções aquosas com propriedades distintas que exercem grande influência nas interações intermoleculares com o solvente e com

diferentes solutos presentes no sistema, além de influenciar no próprio tipo de SAB a ser construído.

1.5 Extração e purificação de íons metálico em SAB

Desde a contribuição de Albertsson [14], os SAB têm sido aplicados com sucesso para extrair e purificar biopartículas. Alguns exemplos de biopartículas extraídas e purificadas utilizando SAB estão listados na Tabela 1.

TABELA 1 Biopartículas particionadas em diferentes SAB

Biopartícula	Sistema Aquoso Bifásico	
	Polímero	Sal
β -lg, antitripsina, caseína [19]	PEO ^a	K ₃ PO ₄ ou MgSO ₄
Insulina [20]	PEO–PPO–PEO ^b	K ₂ HPO ₄ ou KH ₂ PO ₄
Cisteína, fenilalanina, metionina e lisina [21]	PEO	K ₂ HPO ₄ ou KH ₂ PO ₄
Proteínas anticorpos [22]	PEO	Na ₂ HPO ₄ ou K ₂ HPO ₄
Morfina [23]	PEO	K ₂ HPO ₄
Protease de <i>Bacillus subtilis</i> [24]	PEO	KH ₂ PO ₄ ou K ₂ HPO ₄
Lisoenzima [25]	PEO	Na ₂ SO ₄
β -glucosidase [26]	PEO	K ₂ HPO ₄ ou K ₂ HPO ₄
α -lg, β -lg e α -1 antitripsina [27]	PEO	Citrato de sódio
Rotavírus [28]	PEO	NH ₄ SO ₄ ou K ₂ HPO ₄ ou KH ₂ PO ₄

^a Poli(óxido de etileno)

^b Poli(óxido de etileno)–Poli(óxido de propileno)–Poli(óxido de etileno)

Entretanto, somente em 1984, com Zavarova e colaboradores [29], os SAB foram, de fato, empregados para a extração de íons metálico (Tabela 2). Desde

então, inúmeros trabalhos têm sido reportados mostrando que a maioria dos íons metálico se concentra preferencialmente na fase enriquecida de eletrólito, ou seja, na fase inferior do SAB.

Exemplo disso são os estudos visando aplicar a técnica de SAB para a purificação de nióbio na presença de impurezas metálica (interferentes), tais como zinco, cobalto, ferro, cromo, manganês e európio [30]. Extração dos nuclídeos como ^{90}Sr e ^{137}Cs [31,32], actinídeos [33], o ânion pertecnetato, $^{99}\text{TcO}_4^-$, [7] em sobrenadantes altamente alcalinos, que compõem os resíduos oriundos das atividades nucleares e para purificar o íon ^{99m}Tc , visando sua reutilização na medicina nuclear [7], entre outros materiais radioativos [34,35].

TABELA 2 Sistemas Aquosos Bifásicos aplicados à partição de alguns íons metálico

Polímero	Polímero/Eletrólito	Íon Metálico
PEO ^a	dextrana sulfato de sódio ou dextrana	Actinídeos [36]
PEO	Na_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Am^{3+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , Mo^{5+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} , Lu^{3+} [6]
PEO	NH_4SCN	Fe^{3+} , Co^{2+} , Eu^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Bi^{3+} [37]
PEO	K_2CO_3 ou Na_2CO_3	Cf^{3+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Bk^{3+} , Ce^{3+} , Np^{5+} , Am^{3+} [6]
PEO	NaOH ou KOH	Ba^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Rb^+ [6] [7]
PPO 2000 ^b ou PVP-K15 ^c	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	TcO_4^- [7]
<i>Pluronic</i> L64 ^d	K_3PO_4 ou NaOH ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	TcO_4^- [7]

^a Poli(óxido de etileno)

^b Poli(óxido de propileno) (2000 g mol^{-1})

^c Polivinilpirrolidona (10000 g mol^{-1})

^d copolímero dibloco constituído de PEO + PPO, (2900 g mol^{-1})

Cabe observar que, atualmente, existem poucos trabalhos com a aplicação direta dos SAB para a partição de íons metálico, em comparação com aqueles aplicados à partição de biomoléculas [19-28]. Entretanto, as inúmeras vantagens apresentadas por este sistema extrator têm sido um incentivo valioso à realização de

estudos mais profundos para a compreensão dos mecanismos que governam a partição, por exemplo, de cátions e ânions, possibilitando sua aplicação em amostras de interesses ambiental e industrial.

Trabalhos desenvolvidos até o momento mostram que a partição de íons metálico em SAB, pode ser conduzida utilizando um extratante solúvel em água, um extratante ligado ao polímero ou até mesmo na ausência de qualquer agente extrator.

O termo agente extrator ou extratante refere-se a uma espécie química (neutra ou iônica), capaz de promover a extração do íon metálico de uma fase para a outra de interesse. Já um complexante (espécie molecular ou iônica) é uma espécie que promove a extração do íon metálico por meio da formação de um complexo metálico que possua afinidade pela fase de interesse. Dentre as três formas de extração citadas, a mais empregada é aquela em que se utilizam complexantes solúveis em água. Em geral, tais extratantes aumentam a quantidade de íons metálico transferidos para a fase rica em polímero. Esse aumento é atribuído às interações intermoleculares mais intensas entre o complexo metálico formado e os componentes da fase polimérica com relação aos demais componentes da outra fase. Nesse sentido, é importante a escolha do tipo e da concentração do extratante a ser utilizado a fim de otimizar a extração e/ou a separação de metais de interesse presentes numa amostra.

Por outro lado, os mecanismos responsáveis pela partição tanto de biomoléculas quanto de íons metálico em SAB ainda não são satisfatoriamente compreendidos, principalmente no que diz respeito às interações intermoleculares que ocorrem no sistema durante o processo de transferência desses solutos. Portanto, o estudo dessas interações é estratégica para a aplicação efetiva dos SAB na extração e purificação de biomoléculas, metais pesados e outros compostos que contaminam o meio ambiente.

1.6 Aplicação dos SAB na partição de complexos inorgânico

Para compreender melhor o comportamento de transferência de íons e biomoléculas eletricamente carregadas em SAB se faz necessário a realização de estudos de partição envolvendo moléculas modelo.

Moléculas modelo geralmente são espécies aniônicas que particionam preferencialmente para a fase polimérica, ao contrário do comportamento dos demais íons metálico mencionados anteriormente. Tais íons possuem valores de coeficiente de partição, K , bastante discretos, ou seja, são valores relativamente pequenos que indicam a tendência desses íons em permanecer, preferencialmente, na fase rica em eletrólito.

Somente em 1995, com Rogers e colaboradores [7], é que foi descoberto o primeiro ânion, o pertecnetato (TcO_4^-), a particionar, intensa e espontaneamente, para a fase polimérica do SAB sem a utilização de agente extrator. O ânion TcO_4^- , considerado como rejeito radioativo, pode ser utilizado para a obtenção do elemento $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e para fins médico-nucleares [31] [38-40].

Para explicar o comportamento de partição desse ânion, Rogers e colaboradores [7], se baseiam em parâmetros termodinâmicos de hidratação do ânion e dos componentes formadores do SAB e desprezam os efeitos de interação intermolecular entre o ânion e os componentes do SAB e também entre os próprios componentes do SAB.

Com a busca de novos ânions que particionam, espontaneamente, para a fase polimérica é que recentemente foi descoberto por Da Silva e colaboradores [8], um complexo inorgânico hexacoordenado (Figura 5) que particiona para a fase polimérica em SAB. O referido ânion é o complexo inorgânico pentacianonitrosilferrato, mais comumente conhecido da literatura como nitroprussiato, NP^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

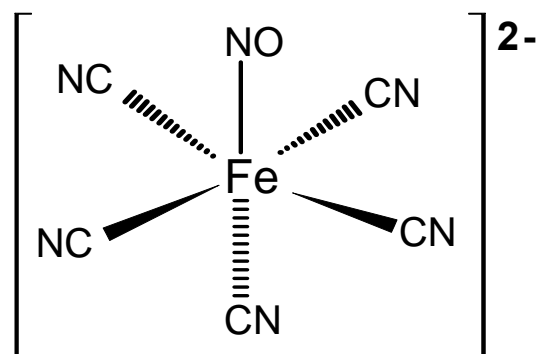


FIGURA 5 Representação da estrutura tridimensional octaédrica do complexo aniônico Nitroprussiato (NP^{2-}).

Os resultados de partição do NP^{2-} em SAB formados por PEO35000 em sulfatos (sódio, magnésio e lítio) são mostrados na Figura 6 [8].

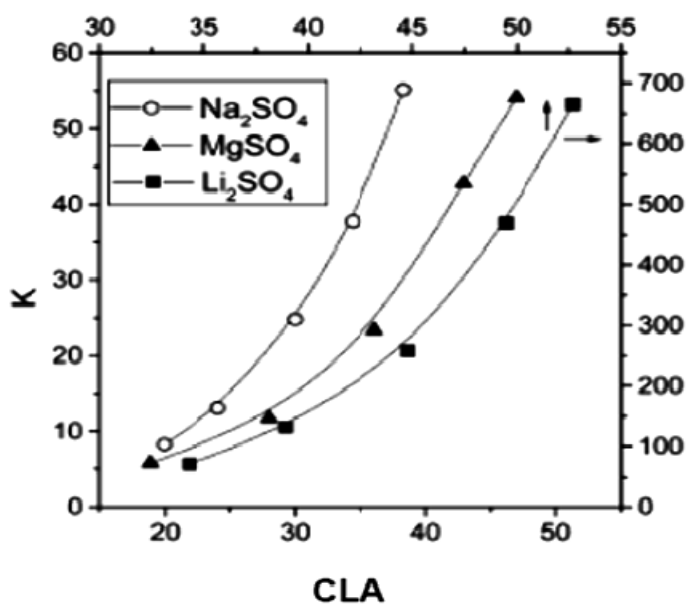


FIGURA 6 Coeficientes de partição do NP^{2-} em função do CLA em SAB formados por PEO35000 em diferentes sais de sulfato [8].

Os resultados experimentais mostram a forte afinidade do ânion NP^{2-} pela fase polimérica e a influência do tipo de eletrólito nos valores do coeficiente de partição, K , do ânion NP^{2-} .

Cabe ressaltar que o uso do NP^{2-} na área de medicamentos é estratégico, pois o nitroprussiato é um complexo bastante utilizado como fonte de (NO) em diversos meios fisiológicos para o tratamento contra hipertensão em razão de sua

propriedade vasodilatadora, bem como em tratamento fotodinâmico de doenças, devido sua fotolabilidade, e também em processos cirúrgicos [41,42].

Os autores apontam que o comportamento de partição do NP^{2-} nos SAB estudados é regido por forças de natureza entálpica, ou seja, a interação específica do grupamento nitrosil, NO, do ânion com os segmentos EO do polímero é bastante intensa.

Tal interação é expressa pelo termo $\sum_{i=1}^3 (\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) W_{i-soluto}$ da Equação 12 segundo o modelo proposto por Haynes e colaboradores [9].

Entretanto, cabe dizer que o comportamento de partição do nitroprussiato não é regido por forças de natureza entrópica, pois do contrário, o ânion permaneceria na fase rica em eletrólito, ou seja, a fase dos SAB que contém a maior densidade numérica de partículas segundo a Equação 11 do modelo de Haynes [9].

Em outras palavras, o ânion NP^{2-} se transfere para a fase do SAB em que suas interações forem mais favoráveis energeticamente, ou seja, quanto mais negativo ou menos positivo, for o parâmetro $W_{i-\text{NP}^{2-}}$ da Equação 12.

A idéia da existência de uma interação entre NP^{2-} —EO foi confirmada, experimentalmente, por medidas espectroscópicas na região do infravermelho (IV). Tal experimento mostrou uma intensa alteração na frequência de estiramento do grupo NO, $\nu(\text{NO})$, do nitroprussiato em água e em PEO e que este parâmetro independe da massa molar do polímero. A variação da frequência de estiramento do grupo NO foi correlacionada com o parâmetro termodinâmico energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G$. A linearidade obtida desta correlação indicou a interação específica NP^{2-} —EO como sendo o fator governante na partição do NP^{2-} para a fase polimérica do SAB.

De acordo com os resultados de partição mostrados na Figura 6, o valor do coeficiente de partição, K , do NP^{2-} chega a 750, em SAB formado por PEO35000/ Li_2SO_4 . Tal valor de partição, relativamente elevado, é explicado pelo modelo de interação Li^+ —EO e pela formação de um pseudopolication [43-45] mostrado, de forma simplificada, na Figura 7.

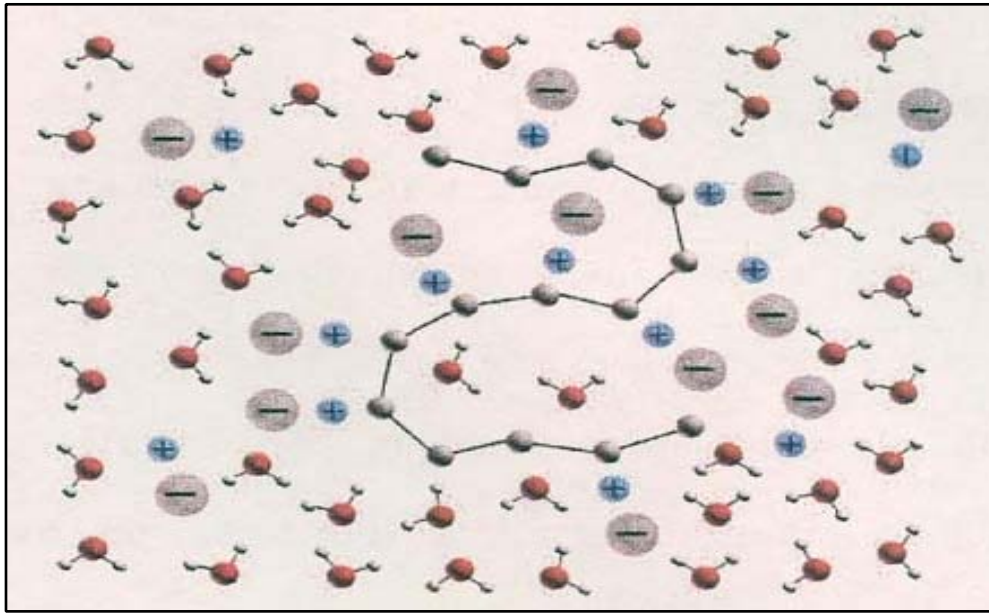


FIGURA 7 Modelo de interação Li^+ -PEO. Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa.

De acordo com os resultados de partição e com o modelo de interação Li^+ -PEO, a preferência do NP^{2-} pela fase polimérica, na presença do eletrólito Li^+ , se deve a interações eletrostáticas e doação de par eletrônico entre o pseudopolicátion formado e o ânion NP^{2-} .

Em busca de maior compreensão do mecanismo de transferência do NP^{2-} , foi conduzido experimentos de partição com os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB formados por PEO4000 em sulfato (sódio, lítio e zinco), por Kelly R. Francisco [46].

Novamente a tendência do ânion NP^{2-} em se concentrar na fase polimérica foi observada e os valores dos coeficientes de partição, K , apresentaram a seguinte ordem decrescente em diferentes eletrólitos formadores dos SAB: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{ZnSO}_4$ [46]. Conforme esperado, o resultado obtido mostra claramente a forte influência do centro metálico do ânion, apenas trocando o centro metálico de ferro pelo de cromo, nos valores de K de acordo com a Figura 8.

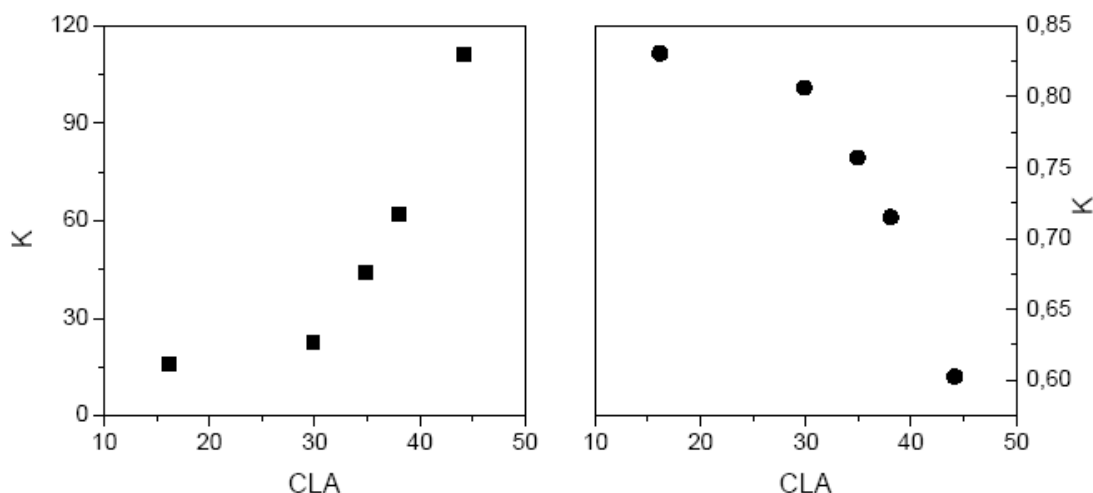


FIGURA 8 Coeficientes de partição em função do CLA para os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●) em SAB formados por PEO 4000 em Na_2SO_4 a 25 °C [46].

Em geral, nos estudos de partição os valores de K aumentam com o aumento do CLA, ou seja, com o aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, que, conseqüentemente, aumenta as interações intermoleculares $\text{NP}^{2-}\text{—EO}$.

Já o ânion $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ apresenta um comportamento de partição oposto se transferindo espontaneamente, cada vez mais, para a fase rica em eletrólito com o aumento do CLA (Figura 8).

Segundo a autora [46], o comportamento de partição do $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, é governado por forças de natureza puramente entrópicas, uma vez que o ânion se transferiu para fase rica em eletrólito, ou seja, fase que contém a maior densidade numérica de partículas. Novamente, medidas espectroscópicas na região do *IV* do ânion $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ foram obtidas em água e em PEO4000 e não foi detectada nenhuma alteração em $\nu(\text{NO})$, cabendo dizer que a simples mudança do centro metálico de ferro pelo de cromo, alterou a interação específica NO—EO . Porém, não se pode afirmar que a mudança do centro metálico influencia os valores de K de maneira geral.

Ainda com o objetivo de melhor compreender o comportamento de partição de ânions complexos em SAB, foi descoberto recentemente por nós um terceiro ânion que se transfere espontaneamente para a fase polimérica do SAB.

O referido ânion também é um complexo inorgânico hexacoordenado (Figura 9) e conhecido da literatura como hexanitrocobaltato, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

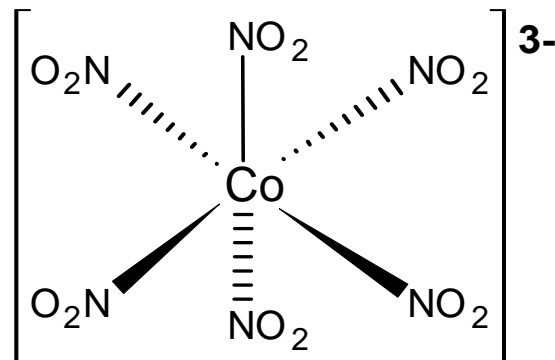


FIGURA 9 Representação da estrutura tridimensional octaédrica do complexo aniônico hexanitrocobaltato.

Cabe destacar que o ânion hexanitrocobaltato se transfere mais intensamente do que aos ânions TcO_4^- e NP^{2-} , que até então, eram considerados os únicos ânions a particionarem para a fase polimérica em SAB.

O ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, vem sendo utilizado analiticamente para identificação e quantificação de inúmeras espécies químicas tais como fenol, *para*-cresol entre outros fenóis *para*-substituídos [47], ácido gálico [48], traços de potássio em reagentes químicos [49] e no soro sanguíneo [50].

As aminoquinolinas, por exemplo, são formulações amplamente prescritas como agentes terapêuticos no combate à malária [51]. O hexanitrocobaltato tem sido utilizado com sucesso nos métodos de análise e quantificação de drogas pertencentes ao grupo das aminoquinolinas [51].

Compostos importantes como o pindolol, propranolol e levamisolo hidrocloreto, são utilizados para fins farmacêuticos na prevenção da hipertensão, angina, certos tipos de arritmia, disritmia cardíaca e cardiomiopatia hipertrófica obstrutiva [52]. A análise e a quantificação destas drogas presentes nas formulações farmacêuticas [52] é realizada mediante a associação do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ com estas drogas precipitando no forma complexo-droga. O ânion hexanitrocobaltato também se associa e precipita, na forma de complexo-droga, com derivados de imidazolina, tais como, a nafazolina, tolazolina e xilometazolina [53], algumas fenotiazinas,

tetraciclina e cloranfenicol [54], que são importantes drogas utilizadas em formulações farmacêuticas.

Portanto, é importante o estudo fundamental das causas do comportamento de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB relacionando os valores do coeficiente de partição, K , obtidos experimentalmente, com o parâmetro termodinâmico variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência, $\Delta_{tr}G^\circ$.

2 OBJETIVOS

Compreender o comportamento de partição do ânion complexo hexanitrocobaltato, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, em SAB formados por polímero PEO ou copolímeros F68 ou L35 em sulfatos (sódio, lítio ou magnésio).

Investigar a influência da massa molar do polímero, da estrutura dos copolímeros e do tipo de eletrólito, formadores dos SAB, sobre os valores do coeficiente de partição, K , do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

Explicar o mecanismo de transferência do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nos SAB por um modelo teórico que relaciona os valores de K do ânion com o parâmetro termodinâmico variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência, $\Delta_{tr}G^\circ$.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Materiais e reagentes

Polímeros de Poli(óxido de etileno) (PEO) com massas molares média numérica equivalentes a 400 (Lote nº 90K0913, SIGMA[®]), 3350 (Lote nº 110K0170, SIGMA[®]), 4000 (Lote nº 050799, ISOFAR Brasil), 10000 (Lote nº 20K2512, SIGMA[®]) e 35000 g mol⁻¹ (Lote nº 408094/1, FLUKA Chemika).

Copolímeros L35 e F68 obtidos da ALDRICH[®], com massas molares média numérica iguais a 1900 g mol⁻¹ (Lote nº 10512JI) e 8400 g mol⁻¹ (Lote nº 04525LB), respectivamente.

Eletrólitos sulfato de sódio anidro P.A, Na₂SO₄, (Lote nº 55594, LABSYNTH), sulfato de lítio P.A, Li₂SO₄.H₂O, (Lote nº 001022, VETEC Química Fina LTDA) e sulfato de magnésio P.A, MgSO₄.7H₂O, (Lote nº 011705, VETEC Química Fina LTDA).

Complexo inorgânico Hexanitrocobalto(III) de sódio, Na₃[Co(NO₂)₆], Lote nº 950173, fabricado pela VETEC Química Fina Ltda.

Espectrofotômetro de UV-VISÍVEL CARY 50 PROBE (Varian Mulgrave – Victoria, Australia) com cubeta de quartzo de 1 cm.

Banho termostático fabricado pela MICROQUÍMICA Ind. e Com. Ltda. – Brasil (Modelo MQBTC 99–20).

Balança analítica GEHAKA, AG200 – Brasil.

Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) PERKIN-ELMER (Beaconsfield, Inglaterra) com resolução de 2,0 cm⁻¹, cela de fluoreto de cálcio (CaF₂) e detector DTGS (sulfato de deuterotriglicina).

Agitador “vortex” CERTOMAT[®] MV – B. BRAUN Biotech Internacional, Modelo Nº 541–19000–27–1. ALEMMAR – Comercial e Industrial S.A.

Em todos os experimentos de partição deste trabalho, foi utilizada água destilada como solvente e todos os reagentes anteriormente citados foram utilizados sem purificações.

3.2 Construção dos Sistemas Aquosos Bifásicos

Os SAB foram preparados em cinco Comprimentos de Linhas de Amarração (CLA) diferentes, ou seja, cinco sistemas com diferentes composições de polímero ou copolímero, eletrólito e água.

As concentrações, em $\%(m/m)$, das soluções estoque de polímero, copolímero e eletrólito utilizados na construção dos SAB foram: PEO3350 ($55 \pm 0,5$), PEO4000 ($55 \pm 0,5$), PEO10000 ($52 \pm 0,5$), PEO35000 ($50 \pm 0,5$), L35 ($50 \pm 0,5$) e F68 ($52 \pm 0,5$).

Cada solução estoque de polímero e copolímero foi misturada com soluções estoque de sulfato de sódio ($20 \pm 0,5$), de lítio ($25 \pm 0,5$) e de magnésio ($25 \pm 0,5$). As soluções estoque de polímero, copolímero e sulfatos foram misturadas em quantidades adequadas para formar 50 g de SAB em tubos de centrífuga com capacidade para, aproximadamente, 60 mL.

3.3 Diagramas de fases

As informações a respeito da concentração e da quantidade de cada solução estoque a ser misturada para gerar um SAB, foram extraídas dos diagramas de fase previamente construídos.

Para cada CLA foi preparado um SAB com composições de polímero, eletrólito e água, de acordo com diagramas obtidos na literatura para Poli(óxido de etileno) (PEO) [55] e para copolímeros L35 e F68 [56] (Figura 9), ambos em sulfatos e à temperatura de $25 \pm 0,1$ °C.

Diagrama típico de fases construído para um SAB formado por L35/Li₂SO₄/H₂O a $25 \pm 0,1$ °C é apresentado na Figura 10. Os demais diagramas utilizados neste trabalho possuem formatos semelhantes ao da Figura 10.

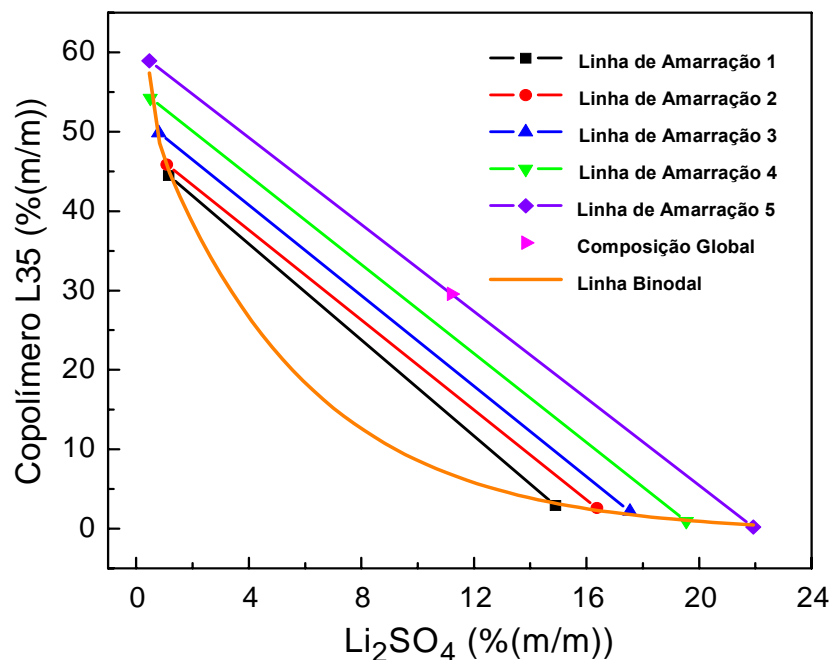


FIGURA 10 Representação esquemática de um diagrama de fases retangular contendo cinco Linhas de Amarração para o SAB formado por copolímero L35/Li₂SO₄/H₂O a 25 °C [56].

A partir de uma solução estoque de polímero ou copolímero e de sal, foram preparados 5 SAB em diferentes tubos de centrífuga, cada um contendo uma composição determinada de polímero ou copolímero, sal e água de acordo com cada CLA do diagrama de fases.

Os tubos contendo os SAB foram agitados com agitador do tipo “vortex” e deixados em repouso em banho com temperatura controlada em $25 \pm 0,1$ °C até que os sistemas se tornassem bifásicos e atingissem o equilíbrio termodinâmico. Geralmente um SAB leva de 2 a 7 dias para alcançar o equilíbrio termodinâmico dependendo do tipo de eletrólito indutor da separação de fase, da massa molar do polímero ou do copolímero e da hidrofobicidade do copolímero.

No estado de equilíbrio as fases superior e inferior foram coletadas com seringas descartáveis de polietileno e agulhas de aço inox. As fases recolhidas de cada tubo de centrífuga foram divididas em 4 tubos de ensaio cada um contendo 4 g de fase superior e inferior. Em outras palavras, as fases do SAB de cada tubo de centrífuga gerando assim 4 outros SAB com a mesma composição global para cada Linha de Amarração.

3.4 Partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nos SAB

Nos tubos de ensaio contendo os SAB foram adicionados, com uma pipeta automática, uma alíquota de 100 μL (microlitros) da solução aquosa do complexo hexanitrocobalto(III) de sódio, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, previamente preparada a $19 \pm 0,5$ $\%$ (m/m). Os tubos de ensaio foram cobertos com papel alumínio, para evitar a fotodecomposição do complexo, agitados com agitador “vortex” e em seguida, deixados em repouso, no banho com temperatura controlada em $25 \pm 0,1$ $^\circ\text{C}$ até que os sistemas atingissem o equilíbrio termodinâmico.

Cada SAB contendo o complexo nos tubos de ensaio, foram obtidos em triplicata e outro tubo, que serviu como “branco”, contendo apenas o SAB sem o complexo.

3.5 Coeficientes de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

Atingido o equilíbrio termodinâmico, as fases superior e inferior nos tubos de ensaio foram cuidadosamente recolhidas com seringas descartáveis de polietileno e agulhas de aço inox, para que uma fase não contaminasse a outra.

Para quantificar o complexo as fases foram diluídas e as absorvâncias medidas dentro do intervalo de linearidade entre a concentração do complexo e a absorvância garantida pela lei de Lambert–Beer.

A concentração do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nas fases foram quantificadas espectrofotometricamente pela medida da absorvância do complexo nos comprimentos de onda (λ) iguais a 260 e 210 nm em SAB formados por polímeros e copolímeros respectivamente.

Os valores do coeficiente de partição, definido pela Equação 6, foram então determinados pela razão entre as absorvâncias das fases superior e inferior, respectivamente.

3.6 Parâmetros termodinâmicos de partição do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

Os valores do coeficiente de partição, K , do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ definido pela Equação 6, foram calculados de acordo com a absorvância das fases superior e inferior, respectivamente, segundo a Equação 17.

$$K = \frac{(\text{absorvância})^{FS}}{(\text{absorvância})^{FI}} \quad \text{EQUAÇÃO 17}$$

Os valores da variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $\Delta_{tr}G^\circ$, foram calculados utilizando os valores obtidos do coeficiente de partição (K) e a Equação 18, considerando os valores da constante universal dos gases ideais, $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e da temperatura $T = 298,15 \text{ K}$, na escala absoluta.

$$\Delta_{tr}G^\circ = -RT \ln K \quad \text{EQUAÇÃO 18}$$

3.7 Análise estatística

Os experimentos de partição foram realizados em delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições. Para cada triplicata foi calculado a média e o desvio-padrão ($S.D.$). Em cada ajuste paramétrico foi realizado o teste de hipótese chi-quadrado (χ^2) no nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) e para 2 graus de liberdade e calculados os valores do coeficiente de determinação (R^2) e do nível de significância (p).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Diagrama de fases dos Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)

A partir das composições das fases, em equilíbrio termodinâmico, dos SAB formados por PEO(3350, 4000, 10000 ou 35000 g mol⁻¹)/H₂O/M_xSO₄ (M = Na⁺, Li⁺ ou Mg²⁺), F68/H₂O/M_xSO₄ (M = Na⁺ ou Li⁺) e L35/H₂O/M_xSO₄ (M = Na⁺, Li⁺ ou Mg²⁺) a 25 °C e obtidas na literatura [55,56], foi calculado o parâmetro termodinâmico Comprimento da Linha de Amarração (CLA) e estabelecido uma relação entre este parâmetro e o comportamento de partição do ânion [Co(NO₂)₆]³⁻.

O Comprimento da Linha de Amarração (CLA) para cada SAB utilizado neste trabalho foi calculado a partir da Equação 5.

$$CLA = \sqrt{(C_{polímero}^{FS} - C_{polímero}^{FI})^2 + (C_{eletrolito}^{FS} - C_{eletrolito}^{FI})^2} \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

As Tabelas 3 e 4 mostram os valores calculados para estes Comprimentos de Linha de Amarração (CLA).

TABELA 3 Comprimento das Linhas de Amarração (CLA), em %(m/m), para os SAB formados por Poli(óxido de etileno) (PEO) e M_xSO₄ (M = Na⁺, Li⁺ ou Mg²⁺), a 25 °C

Sistema	CLA	Sistema	CLA	Sistema	CLA
	16,16		34,94		27,70
	29,88		40,86		37,38
PEO4000		PEO4000		PEO3350	
Na₂SO₄	34,93	Li₂SO₄	45,36	MgSO₄	45,73
	38,08		47,10		52,55
	44,34		53,40		57,66
	20,02		21,94		20,16
	24,28		31,86		31,42
PEO10000		PEO10000		PEO10000	
Na₂SO₄	29,74	Li₂SO₄	43,42	MgSO₄	39,41
	34,54		46,68		46,65
	38,12		52,18		53,50
	19,99		29,96		19,18
	24,10		38,96		27,78
PEO35000		PEO35000		PEO35000	
Na₂SO₄	29,58	Li₂SO₄	44,72	MgSO₄	36,34
	34,34		49,46		43,04
	38,10		52,68		49,60

TABELA 4 Comprimento das Linhas de Amarração (CLA), em %(m/m), para os SAB formados por copolímeros L35 ou F68 e M_xSO_4 ($M = Na^+, Li^+$ ou Mg^{2+}), a 25 °C

Sistema	CLA	Sistema	CLA	Sistema	CLA
L35 Na₂SO₄	48,20	L35 Li₂SO₄	45,02	L35 MgSO₄	33,63
	52,89		46,86		37,96
	58,18		51,43		41,42
	61,14		56,77		44,93
	64,71		62,39		49,18
F68 Na₂SO₄	16,66	F68 MgSO₄	19,43		
	26,43		26,56		
	31,92		30,31		
	37,28		33,92		
	39,56		37,44		

Um exemplo típico de diagrama de fases utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 11.

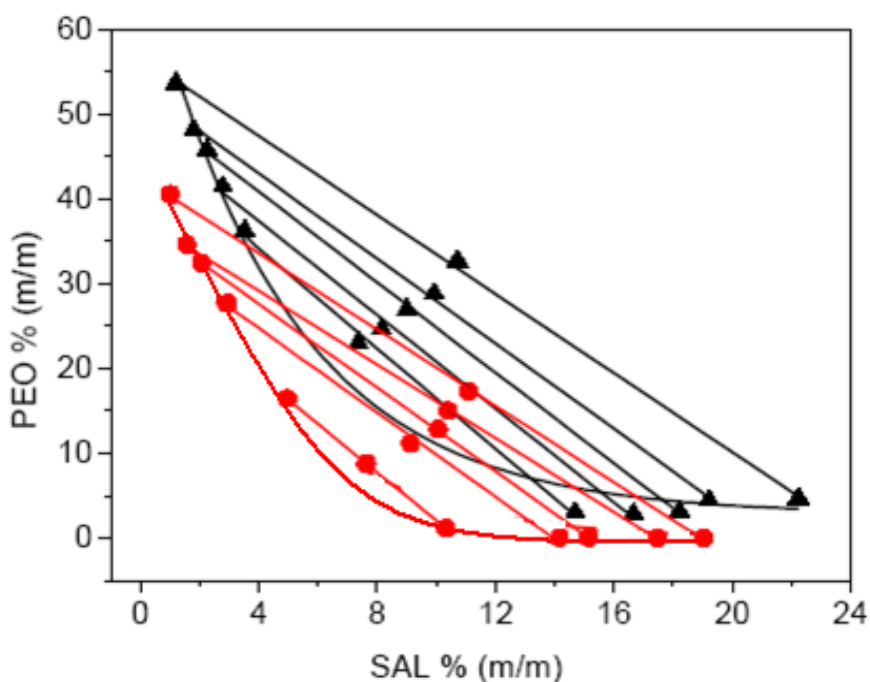


FIGURA 11 Diagramas de fases para os SAB formados por PEO4000/Li₂SO₄/H₂O (▲) e PEO4000/Na₂SO₄/H₂O (●), ambos a 25 °C [56].

Os diagramas de fase da Figura 11 mostram a diferença na capacidade, entre os sulfatos de lítio e de sódio, de formar um SAB com o polímero PEO4000 a 25 °C

mostrando claramente a maior capacidade do sulfato de sódio em induzir a separação de fase.

A formação de um SAB, constituído de polímero (PEO), sal e água, indica a mútua exclusão do sal e do polímero seguida por uma elevada afinidade de ambos pelas moléculas água. Geralmente este comportamento é observado em SAB formados por sais de sulfato e polímeros de Poli(óxido de etileno) [57].

Da Silva e Loh [57], baseados em medidas calorimétricas, propuseram um modelo teórico para explicar a diferença observada na capacidade dos sulfatos (sódio e lítio) em induzir a formação de um SAB. Este modelo se baseia nas diferentes interações intermoleculares entre os cátions e os segmentos (EO) do polímero (Figura 7).

Neste modelo proposto [57], quando soluções aquosas de PEO e sais de sulfato são misturadas, os cátions e o polímero interagem entre si. Com a interação, há uma perda do grau de liberdade translacional dos íons, mas por outro lado, ocorre a liberação de moléculas de H₂O das camadas de solvatação dos íons e dos segmentos EO que formam a cadeia do polímero PEO. Portanto, trata-se de um processo dirigido pelo aumento da entropia do sistema. Porém, tais interações não podem ocorrer indefinidamente, pois haverá uma densidade máxima de cargas elétricas positivas ao longo da cadeia, a partir da qual, caso aumentada, provocaria o surgimento de forças repulsivas de longo alcance (cargas de mesmo sinal ou mudanças conformacionais do polímero). A partir deste ponto, a adição de mais eletrólito faz com que os esses íons se concentrem em regiões distantes do polímero reagrupando as moléculas de H₂O ao seu redor e, diminuindo assim, o ganho entrópico. Não sendo possível o aumento de entropia, o sistema não “consegue” manter-se ao mesmo tempo homogêneo e minimizar a energia livre. O sistema “procurará” outro estado em que a energia livre seja menor, ou seja, um estado bifásico. Neste novo estado o sistema concentrará o polímero e o sal em fases distintas promovendo maior interação polímero–polímero e íon–íon.

Portanto, íons que interagem fortemente com os segmentos EO do polímero, íons Li⁺, saturam a cadeia do polímero com elevada quantidade e, conseqüentemente, promovem a separação de fase com menor eficiência. Por outro lado, íons Na⁺ que interagem fracamente com os segmentos EO do polímero

necessitam de menor quantidade para saturar a cadeia do polímero, fazendo com que a separação de fase ocorra com maior eficiência [57].

Por isso, de acordo com o modelo proposto por Da Silva e Loh [57], os cátions Li^+ , Na^+ e Mg^{2+} , na forma de sulfatos, exibem capacidades diferentes de induzir a separação de fase de um SAB. A eficiência dos cátions na separação de fases dos SAB estudados obedece a seguinte ordem, $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ [57].

4.2 Partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB

A partir dos resultados experimentais obtidos com a partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, calculou-se os valores dos coeficientes de partição, K , em função dos diferentes valores de CLA.

A Figura 12 mostra os valores de K em função do CLA para os SAB formados por $\text{PEO4000}/\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{SO}_4$ e $\text{PEO4000}/\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$, respectivamente, a 25 °C.

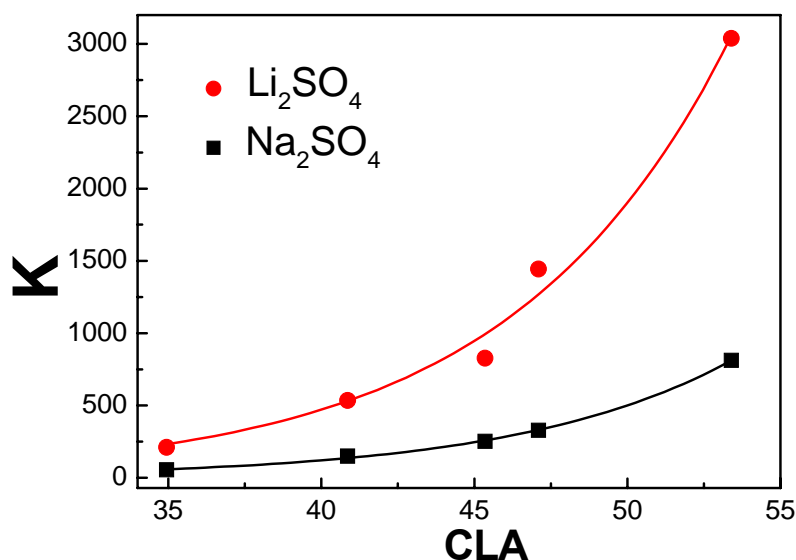


FIGURA 12 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA do SAB formado por $\text{PEO4000}/\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{SO}_4$ (●) e por $\text{PEO4000}/\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (■), a 25 °C.

Estes resultados mostram claramente a tendência do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em se concentrar, espontaneamente, na fase rica em polímero, apresentando valores de

K entre 240 e 3100 quando o eletrólito formador do SAB é o Li_2SO_4 e valores entre 70 e 820 quando o eletrólito indutor da separação de fases do SAB é o Na_2SO_4 .

Resultados de trabalhos [7,8] realizados até 2007 mostram que somente os ânions pertecnetato, TcO_4^- e pentacianonitrosilmetalatos, $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, eram capazes de se transferirem, espontaneamente, para a fase polimérica de um SAB. Os demais íons permaneciam concentrados na fase rica em eletrólitos [7] [8].

Em geral, o comportamento de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ é semelhante ao dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (Figura 13) quando comparados nos mesmos SAB, formados por PEO4000 em sulfato de sódio.

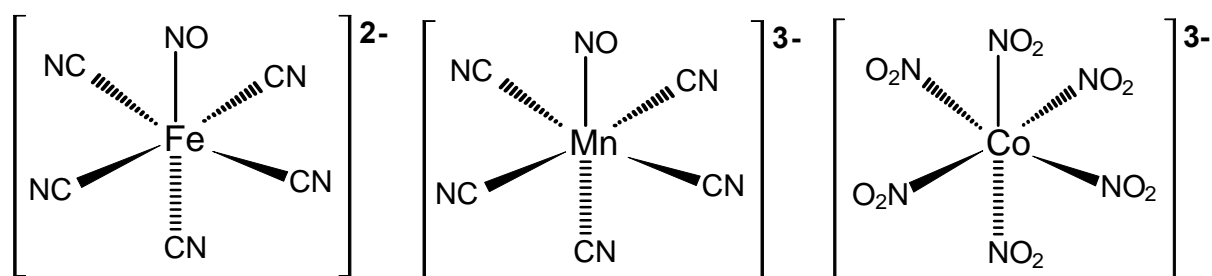


FIGURA 13 Representação da estrutura tridimensional octaédrica dos ânions complexos nitroprussiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (à esquerda), do pentacianonitrosilmanganato $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (ao centro) e do hexanitrocobaltato $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (à direita).

Os resultados apresentados nas Figuras 14 e 15 mostram o comportamento de partição dos ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB formados por PEO4000/ H_2O / Na_2SO_4 a 25 °C.

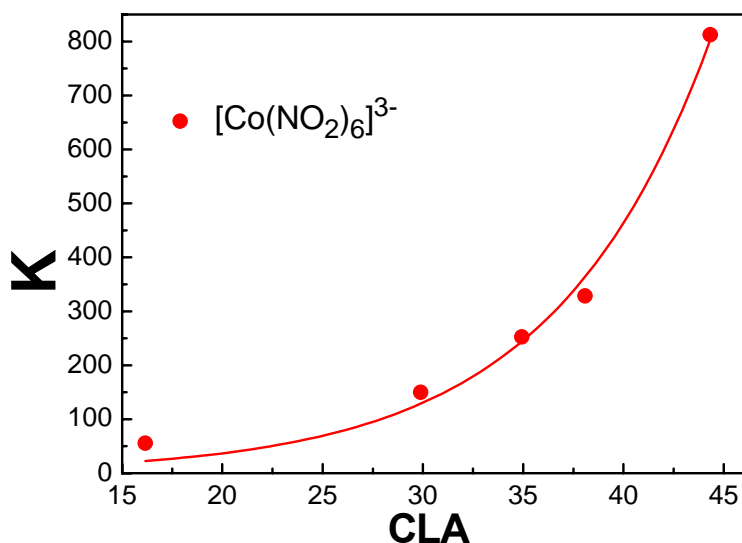


FIGURA 14 Coeficiente de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (●) em função dos CLA do SAB formado por PEO4000/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 25 °C.

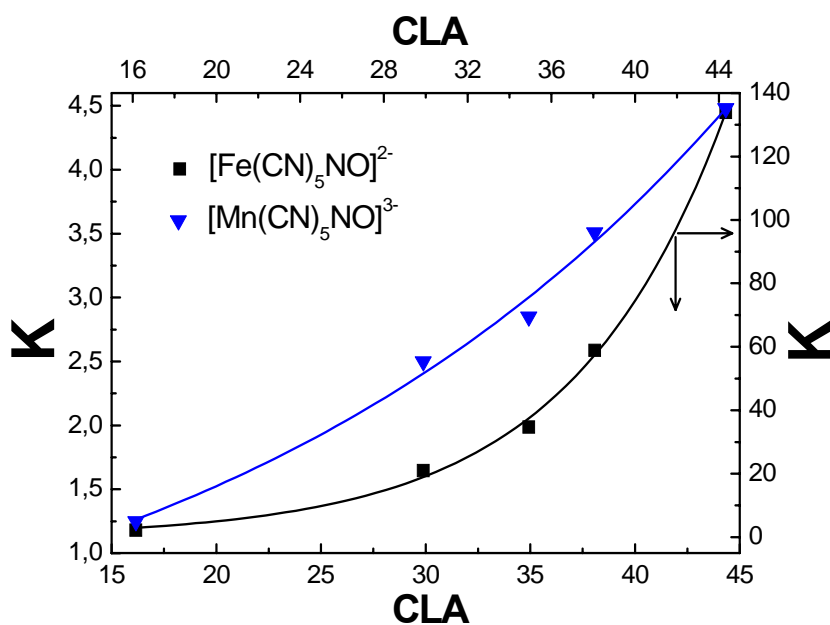


FIGURA 15 Coeficiente de partição dos ânions complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▼) em função dos CLA do SAB formado por PEO4000/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 25 °C.

Os valores de K dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ aumentam exponencialmente com o aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, o CLA (Figuras 14 e 15).

A diferença observada nos comportamentos de partição dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, é atribuída à presença de

grupamentos (NO_2) no hexanitrocobaltato e grupamentos (NO) e (CN) no nitroprussiato e manganato que suportam, de maneiras diferentes, uma densidade de carga negativa, proveniente da retro doação entre o ligante e o centro metálico.

No complexo hexanitrocobaltato, a retro doação entre o ligante nitro, NO_2 , e o centro metálico, Co , é mais intensa do que a do ligante nitrosil, NO , e o centro metálico de Fe do nitroprussiato. Portanto, o grupo NO_2 suporta uma densidade de carga negativa maior e interage mais fortemente com o pseudopolicátion do que o grupo NO do nitroprussiato e do que o grupo CN do manganato.

Nos estudos de partição realizados com o ânion complexo nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, ficou demonstrado que é a interação específica (NO)—segmento EO do polímero, que governa o fenômeno de transferência deste ânion para a fase polimérica do SAB [8].

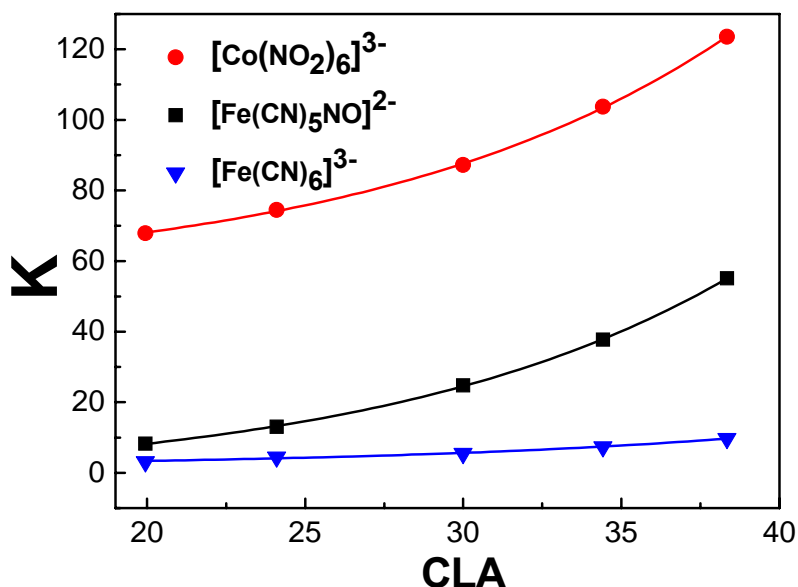


FIGURA 16 Coeficientes de partição dos ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (●), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (▼) em função do CLA dos SAB formados por PEO35000/ H_2O / Na_2SO_4 , a 25 °C.

A Figura 16 mostra que os valores de coeficiente de partição dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sofrem consideráveis alterações devido à presença de grupamentos CN , NO ou NO_2 . Para o $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ o valor de K chega próximo de 125, enquanto que para os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, que possui apenas 1

grupamento NO, e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, que não possui grupamentos NO ou NO_2 , os valores de coeficiente de partição chegam a 55 e 9 respectivamente.

Cabe ressaltar que o comportamento de partição desses mesmos ânions em SAB formados por PEO35000 em sulfatos (lítio ou magnésio) também é observado.

A diferença observada nos valores de coeficientes de partição (Figuras 14 a 16) é apoiada pelo modelo de Haynes [9], ou seja, a auto-energia das fases,

expressa pelo termo $\sum_{i=1(i \neq \text{soluto})}^{m-1} \sum_{j=i+1(j \neq \text{soluto})}^m \phi_i^{FS} \phi_j^{FS} W_{ij}$ da Equação 11, que indica a

energia associada à formação e/ou destruição de cavidades nas fases superior e inferior dos SAB pouco contribui para a transferência dos ânions, pois as energias envolvidas durante os processos de formação e destruição de cavidades são semelhantes. Isto ocorre porque o volume molar dos ânions complexos é semelhante, caso contrário os ânions complexos possuiriam valores de coeficientes de partição iguais.

O processo de transferência dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ também não é governado entropicamente, pois a Equação 10 do modelo de Haynes [9] prevê que o soluto particionará espontaneamente para a fase que possuir o maior número de moléculas por unidade de volume.

$$\ln K_{\text{solute}} = \frac{M_{\text{solute}}}{\rho} \left(\frac{\eta^{FS}}{V^{FS}} - \frac{\eta^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad \text{EQUAÇÃO 10}$$

Nos SAB formados por PEO, água e sulfatos, a densidade numérica de moléculas na fase enriquecida de polímero é menor do que na fase enriquecida com eletrólito devido a quantidade de água ser menor na fase superior do que na inferior. As Tabelas 5 e 6 mostram a diferença de concentração de água nas fases superior e inferior nos SAB utilizados na partição dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

TABELA 5 Diferença da concentração de H₂O entre as fases superior e inferior dos SAB formado por PEO4000 em M_xSO₄ (M = Li⁺ ou Na⁺) e por PEO3350 em MgSO₄, ambos a 25 °C

$\Delta H_2O = [H_2O]_{\text{Fase Inferior}} - [H_2O]_{\text{Fase Superior}} (\% \text{ m/m})$			
CLA	PEO 4000 Li ₂ SO ₄	PEO 4000 Na ₂ SO ₄	PEO 3350 MgSO ₄
1	22,09	9,87	16,74
2	24,75	16,51	20,19
3	26,18	18,66	23,10
4	26,78	19,27	25,97
5	27,86	22,46	27,20

TABELA 6 Diferença da concentração de H₂O entre as fases superior e inferior dos SAB formado por PEO35000 em M_xSO₄ (M = Li⁺, Na⁺ ou Mg²⁺) a 25 °C

$\Delta H_2O = [H_2O]_{\text{Fase Inferior}} - [H_2O]_{\text{Fase Superior}} (\% \text{ m/m})$			
CLA	PEO 35000 Li ₂ SO ₄	PEO 35000 Na ₂ SO ₄	PEO 35000 MgSO ₄
1	23,64	13,75	12,20
2	25,60	15,77	17,66
3	28,64	19,51	20,75
4	30,92	20,56	23,09
5	31,85	21,62	25,07

Portanto, a causa da concentração dos ânions complexos nitroprussiato, [Fe(CN)₅NO]²⁻, e hexanitrocobaltato, [Co(NO₂)₆]³⁻, na fase polimérica dos SAB estudados se deve a componente entálpica do modelo de Haynes [9] expressa pelo termo $\sum_{i=1}^3 (\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) W_{i-soluto}$ da Equação 11.

Este termo mostra que o ânion complexo particionará para a fase enriquecida com o componente cuja interação for mais energética, ou seja, com os parâmetros interacionais $W_{i-[Co(NO_2)_6]^{3-}}$ ou $W_{i-[Fe(CN)_5NO]^{2-}}$ mais negativo ou menos positivo.

De acordo com o modelo de Haynes [9], a partição do ânion [Fe(CN)₅NO]²⁻ para a fase rica em polímero, é atribuída pela interação específica entre o grupamento nitrosil, NO, do ânion e o segmento óxido de etileno (EO) do polímero PEO [8].

Os resultados de partição do ânion hexanitrocobaltato, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, nos mesmos SAB estudados (Figura 16), apontam que também existe uma interação específica entre o grupamento NO_2 , do ânion e o segmento EO. Cabe destacar que a interação $\text{NO}_2\text{—EO}$ é mais intensa do que NO—EO , isto é, o parâmetro interacional $W_{i-[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}}$ é mais negativo, ou menos positivo, do que o parâmetro $W_{i-[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}}$ comprovado pelos experimentos de partição mostrados na Figura 16.

O grupo NO_2 coordenado ao metal de complexos inorgânicos pode ser do tipo nitro ou nitrito de acordo com a Figura 17 [58].

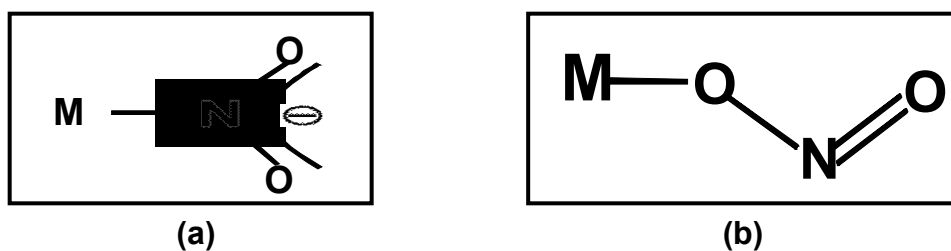


FIGURA 17 Representação esquemática da arquitetura molecular dos grupos nitro (a) e nitrito (b), ambos coordenados ao metal M de um complexo inorgânico [58].

As Figuras 18 e 19 mostram os espectros de infravermelho (*IV*) do complexo inorgânico hexanitrocobalto(III) de sódio, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, nos estados sólido e aquoso, respectivamente.

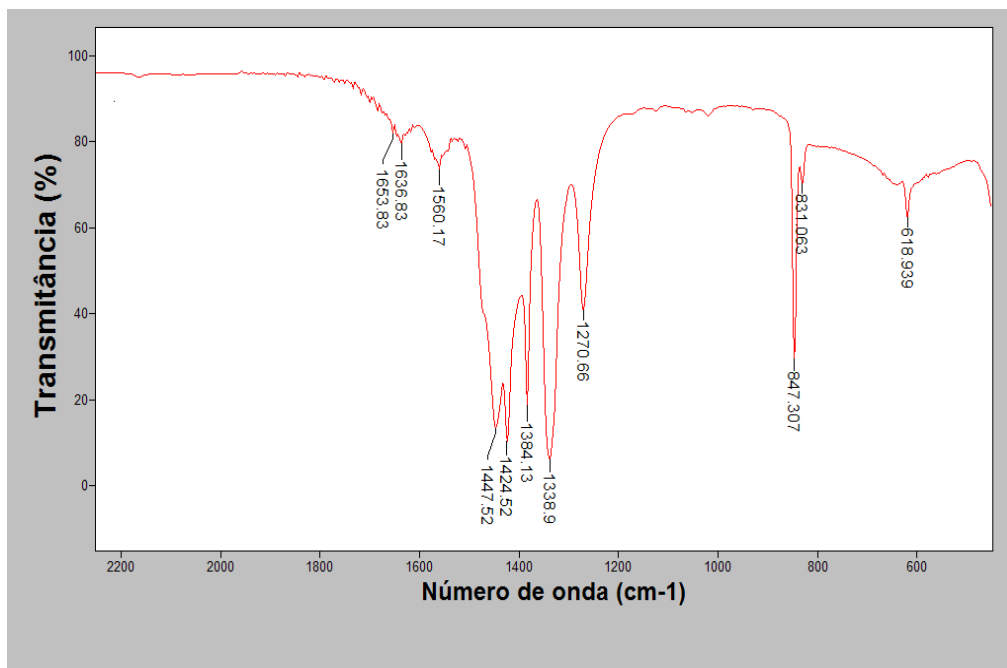


FIGURA 18 Espectro de Infravermelho (IV) do complexo inorgânico $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ no estado sólido.

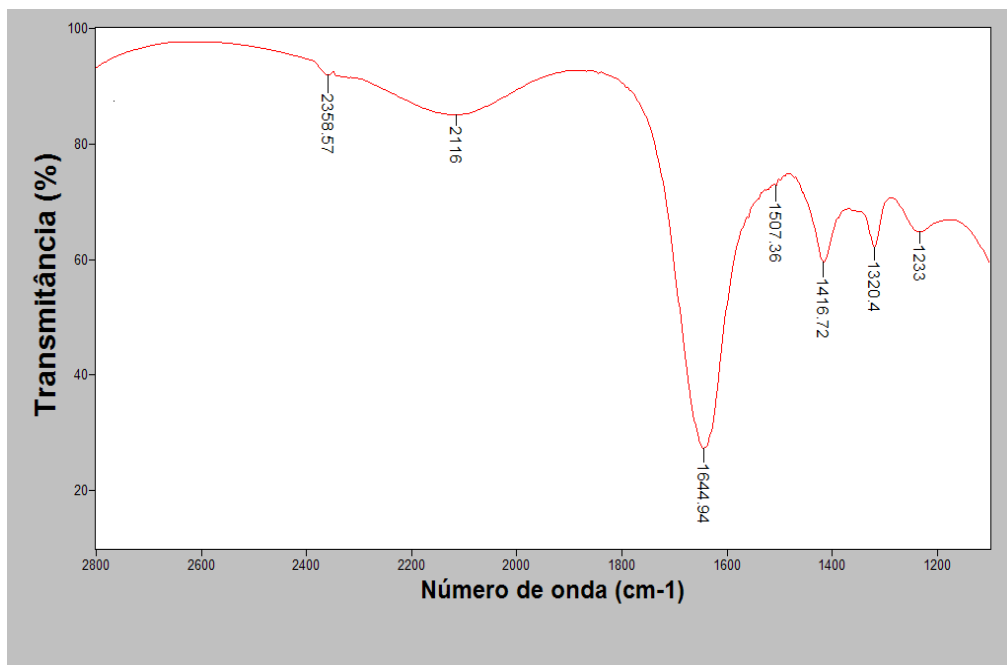


FIGURA 19 Espectro de Infravermelho (IV) do complexo $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ em H_2O com concentração de 10 % (m/m).

As frequências das bandas de estiramento observadas para complexos nitro coordenados típicos (Figura 17 a) exibem $\nu_a(\text{NO}_2)$ e $\nu_s(\text{NO}_2)$ nas regiões entre 1470–1370 cm^{-1} e 1340–1320 cm^{-1} , respectivamente para o complexo nos estados aquoso e sólido a 25 °C [61]. O complexo hexanitrocobalto(III) de sódio, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, apresenta bandas de estiramento próximas de $\nu_s(\text{NO}_2) = 1333 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_a(\text{NO}_2) = 1425 \text{ cm}^{-1}$ [58].

Por outro lado, se o grupo NO_2 estiver coordenado ao metal M por meio de um dos átomos de oxigênio, recebe o nome de nitrito (Figura 17 b). Os dois tipos de estiramentos $\nu(\text{NO}_2)$ para complexos de nitrito são bem separados e apresentam $\nu(\text{N=O})$ e $\nu(\text{NO})$ entre 1485–1400 cm^{-1} e 1110–1050 cm^{-1} , respectivamente [58].

A distinção entre as coordenações nitro e nitrito pode ser realizada desta maneira. Cabe ressaltar que nos complexos nitrito coordenados não há um modo vibracional próximo de 620 cm^{-1} , que aparece em todos os complexos nitro coordenados [58] e confirmado pelo espectro de infravermelho mostrado na Figura 18.

4.3 Influência do eletrólito formador do SAB sobre a partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

Os resultados das Figuras 20 a 22 mostram que o coeficiente de partição (K) do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ aumenta exponencialmente com o aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, ou seja, com o aumento do CLA. Portanto, quanto maior o valor do CLA, mais desigual será a distribuição do ânion complexo entre as fases do SAB.

Estes resultados também apontam a forte influência da natureza do eletrólito formador dos SAB na partição do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Os maiores valores de partição obtidos foram iguais a 3040, 590 e 450, nos SAB utilizando o eletrólito Li_2SO_4 em PEO(4000, 10000 ou 35000 g mol^{-1}) respectivamente. Por outro lado, os menores valores obtidos de K foram iguais a 430, 155 e 140, nos SAB utilizando o eletrólito MgSO_4 em PEO(3350, 10000 ou 35000 g mol^{-1}) respectivamente.

O modelo matemático que descreve o comportamento de partição do complexo em função dos valores de K e do CLA, é dada pela Equação 19.

$$K = K_0 + Ae^{\left(\frac{CLA}{B}\right)} \quad \text{EQUAÇÃO 19}$$

Sendo K o coeficiente de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, K_0 , A e B constantes matemáticas do próprio modelo e CLA o parâmetro termodinâmico Comprimento da Linha de Amarração.

Os resultados de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em cada SAB estudado (Figuras 20 a 22) foram expressos pelas equações ajustadas e pelos respectivos coeficientes de determinação (R^2).

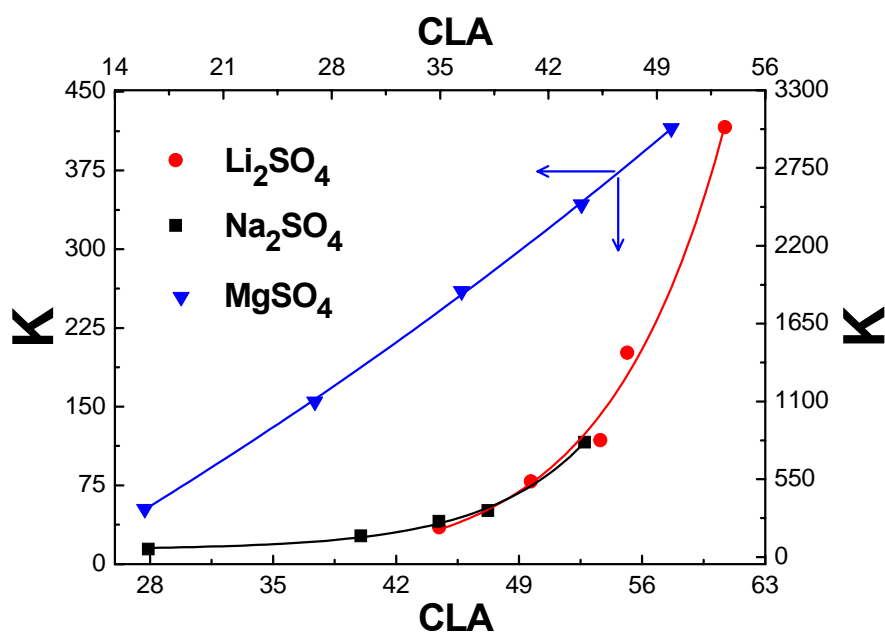


FIGURA 20 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 em Li_2SO_4 (●), Na_2SO_4 (■) e PEO3350 em MgSO_4 (▼), a 25 °C.

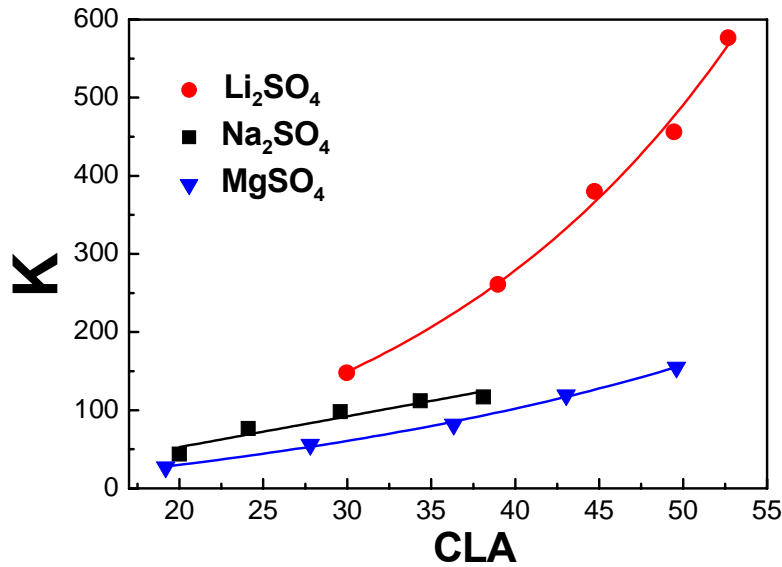


FIGURA 21 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO10000 em Li_2SO_4 (●), Na_2SO_4 (■) e MgSO_4 (▼), a 25 °C.

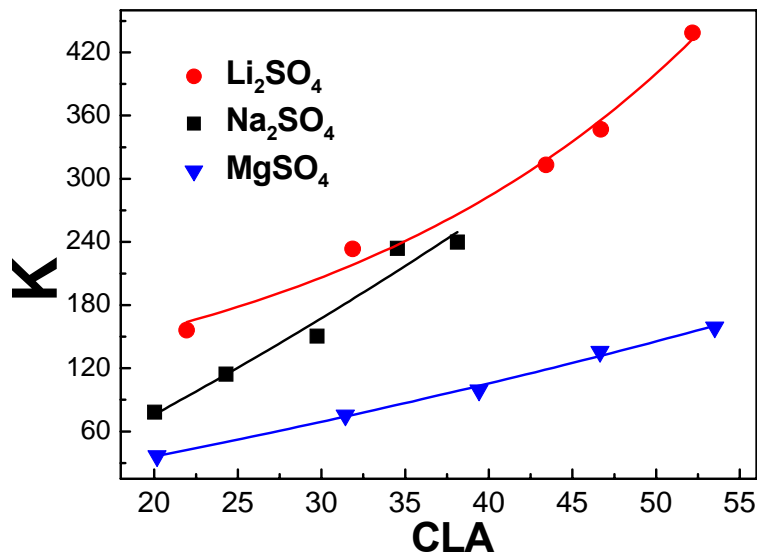


FIGURA 22 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO35000 em Li_2SO_4 (●), Na_2SO_4 (■) e MgSO_4 (▼), a 25 °C.

Estes resultados de partição mostram claramente que o ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ se transfere espontaneamente da fase inferior para a superior nos SAB formados por polímero PEO obedecendo a seguinte ordem, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$. Esta mesma ordem também foi verificada em partições com o ânion nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, nos mesmos SAB formados por PEO3350 e PEO35000 [8].

Estas tendências observadas na partição dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ não segue a capacidade de “*salting-out*” dos sais de sulfato mostrados nos diagramas de fase da Figura 11.

Dentre os sulfatos estudados, o Na_2SO_4 possui a maior eficiência em induzir a separação de fase do que o Li_2SO_4 , mas o sulfato de lítio possui maior capacidade de transferir o $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ para a fase rica em polímero. É bem conhecido que existe uma forte interação entre o cátion Li^+ e o segmento EO da cadeia do polímero baseada em medidas de RMN [43], eletroquímicas [44], simulações moleculares [45] e calorimetria [57].

Portanto, os maiores valores de partição obtidos com o $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB formados por $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEO}/\text{H}_2\text{O}$, é atribuído a existência de uma grande densidade de carga positiva que se forma ao longo da cadeia de PEO causada por interações entre $\text{Li}^+\text{—EO}$ que são mais intensas do que $\text{Na}^+\text{—EO}$ ou $\text{Mg}^{2+}\text{—EO}$ [43–45] [58]. Dessa maneira, as interações cátion—EO conduz a formação de um pseudopolicátion (Figura 7) que interage eletrostaticamente com o ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

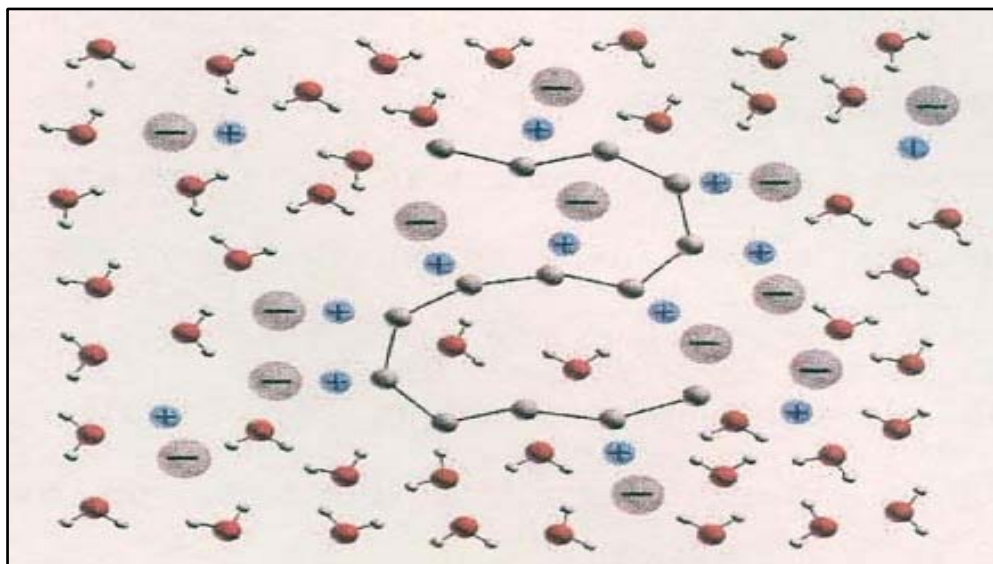


FIGURA 7 Modelo de interação $\text{Li}^+\text{—PEO}$. Representação esquemática da estrutura do pseudopolicátion formado em solução aquosa.

4.4 Influência da massa molar do polímero formador do SAB sobre a partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

Nas Figuras 23 a 25 observa-se a influência da massa molar do polímero PEO sobre os valores de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Os valores de K aumentam exponencialmente com o aumento do parâmetro CLA em cada SAB estudado. O aumento da massa molar média numérica do polímero formador do SAB tem o efeito de diminuir os valores de K do ânion hexanitrocobalto.

A Figura 23 mostra que K atinge um valor próximo de 3040 em SAB formado por PEO4000 em sulfato de lítio, enquanto que, para SAB formados por PEO10000 e PEO35000, os valores de K diminuem para 576 e 438, respectivamente.

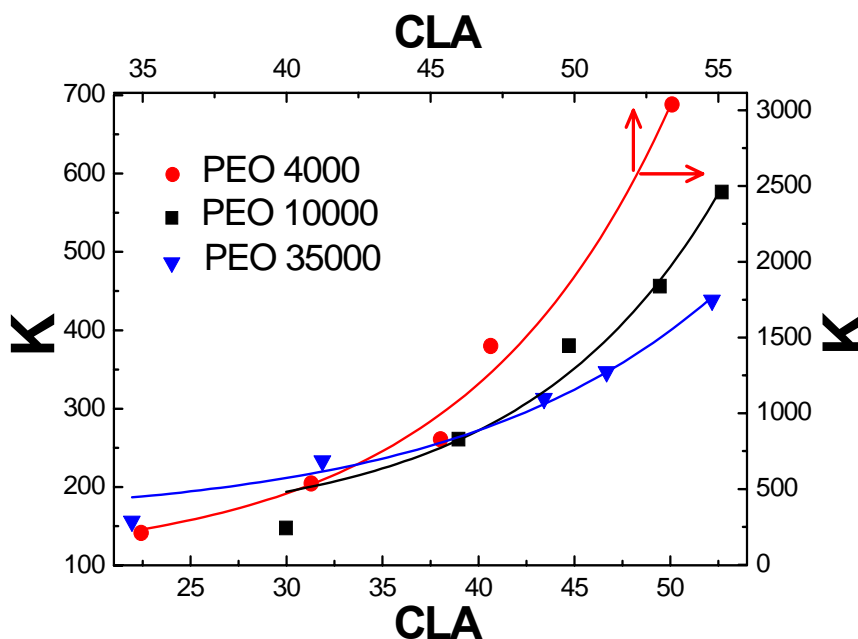


FIGURA 23 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), PEO10000 (■) e PEO35000 (▼) em Li_2SO_4 , a 25 °C.

O ajuste paramétrico dos resultados de partição (Figuras 23 a 25) obtidos para cada SAB também são do tipo exponencial segundo a Equação 19.

Nas Figuras 24 e 25 também se observa o comportamento exponencial dos valores de K em função do CLA para os SAB formados por PEO4000, PEO10000 e PEO35000 em sulfatos (sódio ou magnésio). Estes resultados estão em consonância com os resultados obtidos de partição em SAB utilizando Li_2SO_4

mostrando claramente a influência da massa molar do polímero sobre os valores de K do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

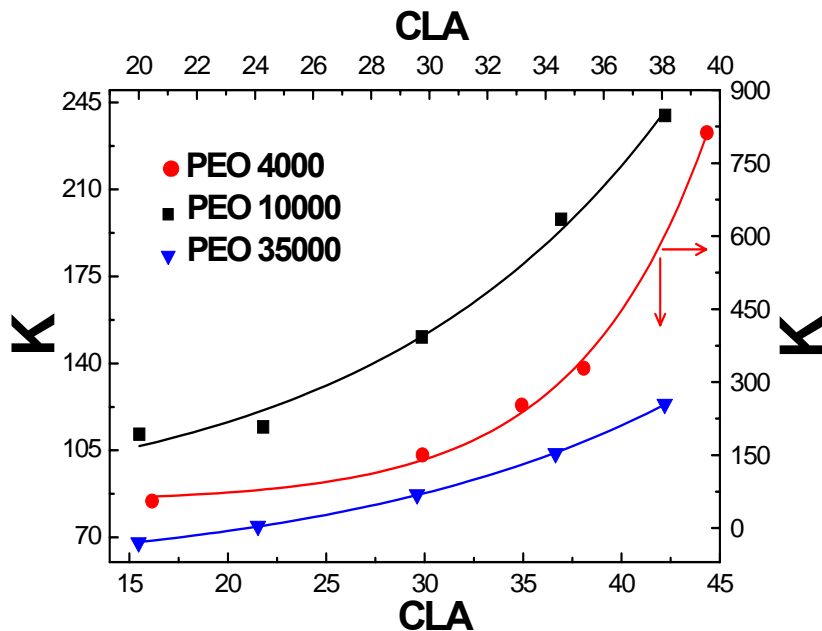


FIGURA 24 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), PEO10000 (■) e PEO35000 (▼) em Na_2SO_4 , a 25 °C.

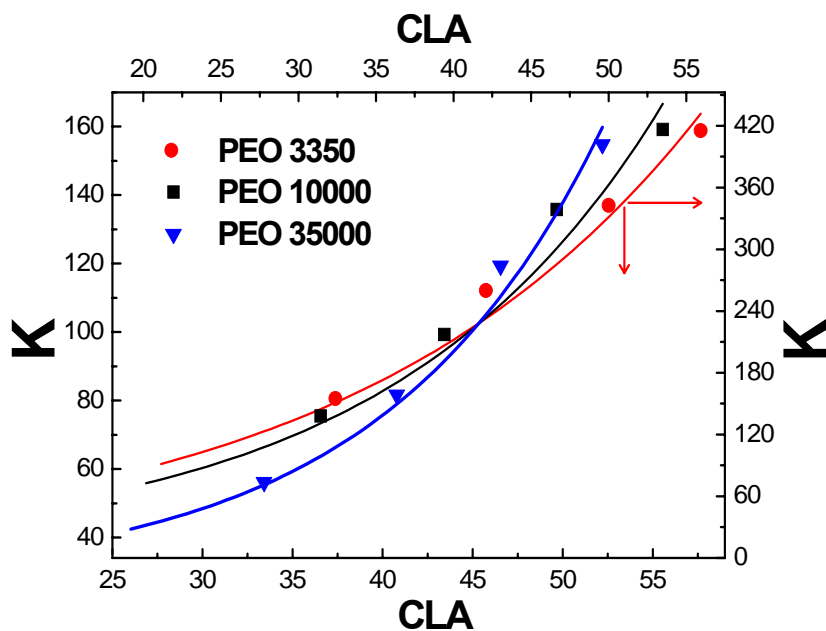


FIGURA 25 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), PEO10000 (■) e PEO35000 (▼) em MgSO_4 , a 25 °C.

Quando a concentração de uma solução contendo macromoléculas é próxima de zero, ou seja, em regime diluído, existe um grande número de camadas de moléculas do solvente separando as macromoléculas a certa distância entre si.

Entretanto, se a massa molar do polímero começa a aumentar, é natural que o volume ocupado por cada macromolécula também aumentará, fazendo com que a distância entre as macromoléculas se torne cada vez menor. O aumento da concentração faz com que os volumes ocupados por cada macromolécula comecem a se sobreporem e as cadeias poliméricas começam a se entrelaçar e interagir umas com as outras.

Portanto, com o aumento de concentração as cadeias poliméricas começam a passar de um conjunto de macromoléculas individuais para uma estrutura tridimensional semelhante a um novelo, como mostrado na Figura 26. Como exemplo disso, é verdade que a interação $\text{Li}^+ - \text{PEO}35000 \ll \text{Li}^+ - \text{PEO}3350$, pois tais interações são entropicamente dirigidas, ou seja, o número de configurações distintas possíveis na solução contendo PEO35000 é muito menor do que na solução contendo PEO3350. Cabe ainda dizer que o efeito da variação da entropia é causado pela liberação de moléculas de H_2O de solvatação e/ou das mudanças conformacionais do polímero de PEO.

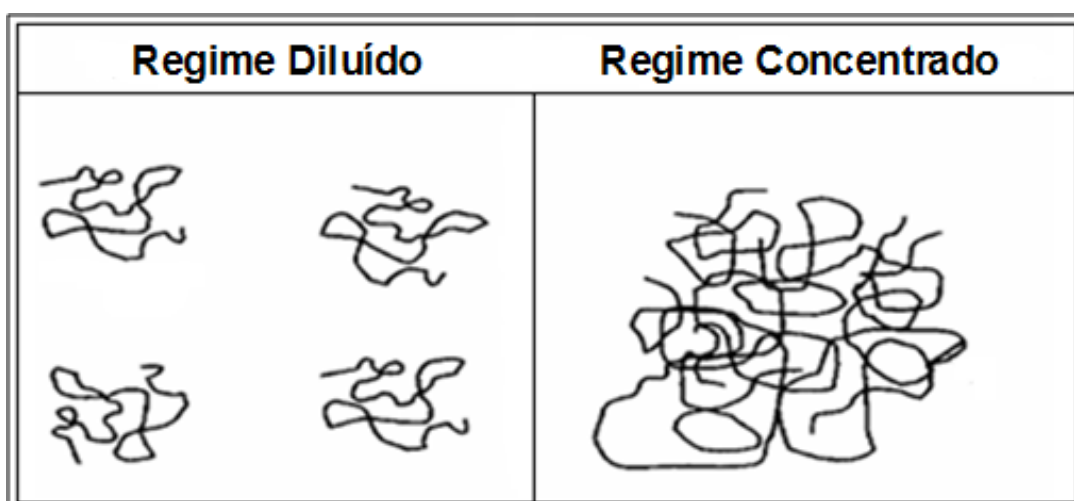


FIGURA 26 Representação de soluções aquosas contendo macromoléculas nos regimes de concentração diluído (PEO 3350 ou 4000 g mol^{-1}) (à esquerda) e concentrado (PEO 35000 g mol^{-1}) (à direita).

Cabe ressaltar que os regimes de concentração diluído e concentrado dependem da concentração do polímero na solução e também da sua massa molar.

Baseado nestes resultados de partição, fica evidente que o processo de transferência do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, além de ser entalpicamente dirigido, mediante as interações entre os segmentos EO do polímero e o ânion complexo, também é regido pelo parâmetro Entropia Conformacional.

Rogers e colaboradores também reportaram um pequeno efeito da massa molar do polímero sobre a distribuição do ânion pertecnetato, TcO_4^- , entre as fases dos SAB formados por PEO (2000, 3400 ou 12000 g mol^{-1})/ $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [59]. Convém mencionar que o efeito da massa molar do polímero sobre o comportamento de partição do hexanitrocobalto, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, em SAB é mais acentuado com relação ao do ânion TcO_4^- .

Cabe destacar dois aspectos, o primeiro deles é que este efeito da massa molar do polímero formador do SAB sobre os valores de K do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, até então, não foi observado em experimentos de partição envolvendo o ânion nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ [8]. E o segundo aspecto, é que se trata de um efeito governado pelo parâmetro Entropia Conformacional que não é previsto segundo as equações do modelo de Haynes [9], que atribui o comportamento de partição de um soluto em SAB apenas levando em consideração apenas os parâmetros de entalpia e entropia configuracional.

4.5 Variação da energia livre de Gibbs de transferência ($\Delta_{tr}G^o$) na partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

As Figuras 27 e 28 mostram os valores do parâmetro $\Delta_{tr}G^o$ do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA, em SAB formados por PEO 4000 ou 10000 ou 35000 em sulfatos (lítio ou sódio), a 25 °C. Estes resultados mostram que $\Delta_{tr}G^o$ diminui linearmente com o aumento do CLA, ou seja, a partição do ânion aumenta à medida em que aumenta a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases.

Além disso, estes resultados mostram que com o aumento da massa molar do polímero, o processo de transferência do ânion tende a se tornar cada vez menos favorável, entálpica e entropicamente, causando uma diminuição nos valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nos SAB estudados.

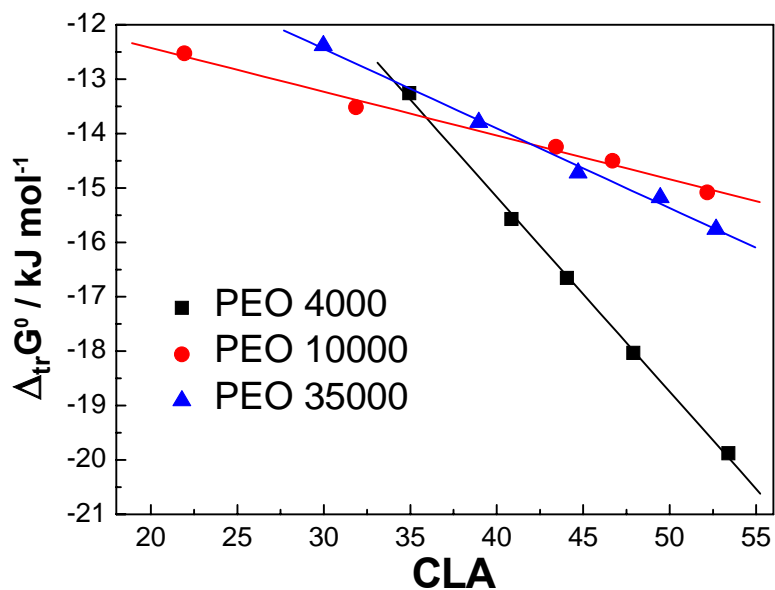


FIGURA 27 Valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função do CLA para o ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB formados por PEO4000 (■), PEO10000 (●) e PEO5000 (▲) em Li_2SO_4 a 25 °C.

As equações que descrevem o comportamento de $\Delta_{tr}G^\circ$ do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA (Figuras 27 e 28), foram obtidas utilizando o modelo de regressão linear.

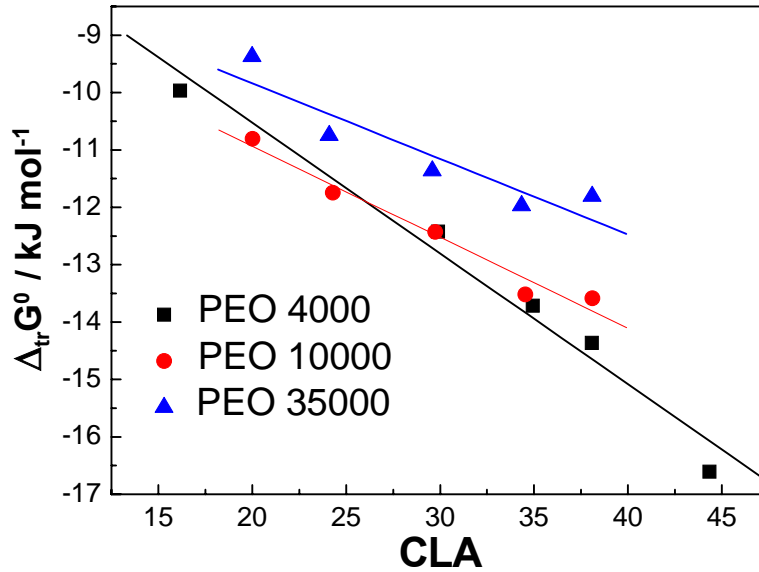


FIGURA 28 Valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função do CLA para o ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB formados por PEO4000 (■), PEO10000 (●) e PEO35000 (▲) em Na_2SO_4 a 25 °C.

O comportamento de partição, não só de íons, mas também de outros solutos, em SAB, são compreendidos em termos de destruição/formação das interações intermoleculares que ocorrem ao longo do processo de transferência do soluto de uma fase para outra [8,9].

Todas as interações dos diferentes componentes presentes no SAB, influenciam o parâmetro termodinâmico denominado variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência, $\Delta_{tr}G^\circ$. Este parâmetro informa a energia total envolvida no rompimento e na formação de pares potenciais que ocorrem durante o processo de transferência do soluto de uma fase para outra do SAB. Na partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB, este parâmetro pode ser escrito, matematicamente, segundo a Equação 21 considerando os principais pares potenciais formados por interações intermoleculares entre ânion–segmento EO, ânion–solvente, ânion–íons (eletrólito), segmento EO–solvente, segmento EO–segmento EO e solvente–solvente.

$$\begin{aligned} \Delta_{tr}G^\circ = & \Delta_{\text{int}}G_{\text{ânion-EO}} + \Delta_{\text{int}}G_{\text{ânion-solvente}} + \Delta_{\text{int}}G_{\text{ânion-íons}} + \Delta_{\text{int}}G_{\text{EO-solvente}} + \\ & + \Delta_{\text{int}}G_{\text{EO-EO}} + \Delta_{\text{int}}G_{\text{solvente-solvente}} \end{aligned} \quad \text{EQUAÇÃO 21}$$

Estas interações são dependentes das arquiteturas moleculares do polímero e do soluto, das concentrações de eletrólito e polímero, grau de hidratação das cadeias poliméricas e a valência do soluto, se o mesmo for um íon [8].

O processo de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB é dito espontâneo, quando for negativo o valor do parâmetro termodinâmico $\Delta_{tr}G^\circ$. Em outras palavras, a partição do ânion complexo para a fase polimérica ocorrerá para minimizar a energia livre de Gibbs do sistema [8,9].

A variação da energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G^\circ$, está relacionada com o coeficiente de partição, K , do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, segundo a equação clássica da Termodinâmica, $\Delta_{tr}G^\circ = -RT \ln K_{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}}$

Os resultados das Figuras 29 e 30 mostram a razão entre os valores da variação da energia livre de Gibbs de transferência dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e também dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, nos mesmos valores de CLA dos SAB formados por PEO4000 em sulfatos de lítio ou de sódio.

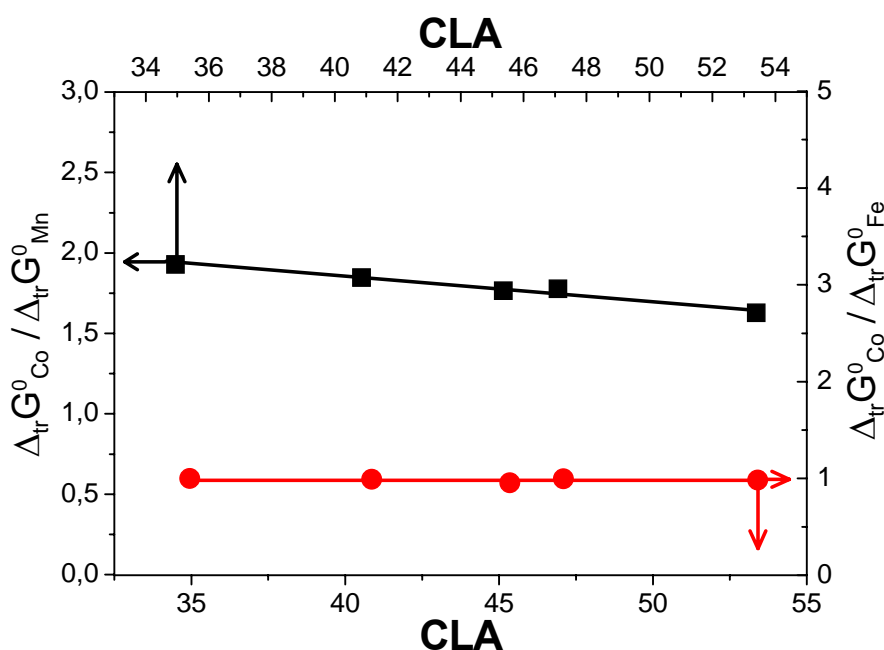


FIGURA 29 Razões entre $\Delta_{tr}G^\circ$ dos ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (■) e entre $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (●) em função do CLA para os SAB formados por PEO4000/ Li_2SO_4 a 25 °C.

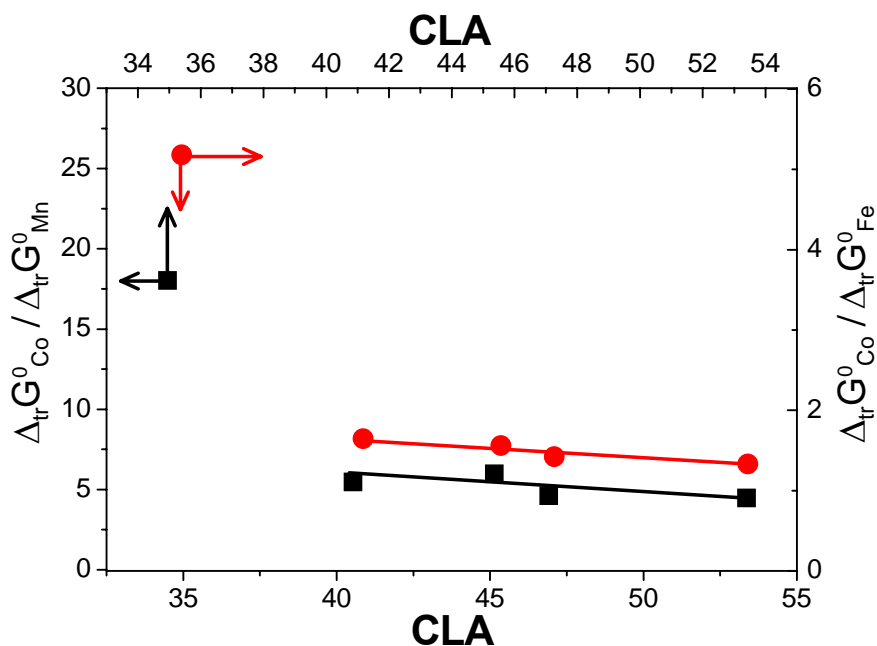


FIGURA 30 Razões de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ entre ânions complexos $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (●) e entre $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) em função do CLA para os SAB formados por PEO 4000/ Na_2SO_4 a 25 °C.

Os resultados da Figura 29 mostram que as razões entre os valores de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e entre $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, são constantes nos SAB formado por PEO4000/ Li_2SO_4 ao longo de todos os valores de CLA estudados. Tais resultados apontam para uma proporcionalidade que existe entre os valores de energia livre de transferência desses ânions em todos os valores de CLA. Isto quer dizer que, embora a magnitude das interações $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ —EO, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ —EO e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ —EO sejam distintas, tais diferenças se mantêm constante. Em outras palavras, a quantidade dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ que se transferem espontaneamente para a fase polimérica e a energia livre total associada ao processo de transferência de cada complexo, são proporcionais mesmo com o aumento dos valores de CLA.

Nos resultados da Figura 30 também é observado a mesma proporcionalidade existente entre os valores de energia livre de Gibbs do processo de transferência dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Este resultado mostra que tal proporcionalidade também ocorre nas partições utilizando SAB formados por PEO4000/ Na_2SO_4 a 25 °C pelo mesmo mecanismo explicado anteriormente. Entretanto, tal proporcionalidade entre as energias envolvidas no processo de transferência de cada ânion ocorre somente nos valores de CLA dentro

do intervalo que vai de 40 a 55 %(m/m). Já no valor de CLA próximo de 35 %(m/m), a razão entre os valores de $\Delta_{tr}G^o$ dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e entre $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ aumenta abruptamente deixando de seguir a mesma tendência constante no intervalo de CLA entre 40 e 55 %(m/m). Cabe dizer perante este resultado, que ainda não se conhece completamente o motivo desse aumento na razão dos valores de $\Delta_{tr}G^o$ dos ânions estudados, ou seja, permanece uma lacuna na elucidação completa deste resultado.

Cabe ressaltar que a variação da energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G^o$, total envolvida na partição dos ânions complexos estudados conta com uma contribuição entálpica e outra entrópica de acordo com a equação clássica da Termodinâmica, $\Delta_{tr}G^o = \Delta_{tr}H^o - T\Delta_{tr}S^o$.

A magnitude das contribuições entálpica e entrópica que governam o processo de transferência de cada ânion estudado nos SAB são diferentes entre si, mas o que existe, na realidade, é um jogo de forças entre a entalpia e a entropia. Isto quer dizer que, na partição dos ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, as contribuições da entalpia e da entropia no saldo energético total envolvido na transferência desses ânions para a fase polimérica dos SAB estudados serão compensadas para conservar a proporcionalidade entre os valores de energia livre observados.

4.6 Influência da hidrofobicidade sobre o comportamento de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

O processo de transferência do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ sofre considerável alteração quando particionado em SAB formados por copolímeros L35 ou F68 em sulfatos (sódio ou magnésio).

Os resultados da Figura 31 mostram claramente que os valores de K do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ aumentam exponencialmente com o aumento do CLA nos SAB formados por L35 ou F68 na presença de sulfato de sódio a 25 °C. O coeficiente de partição chega a atingir um valor próximo de 812 quando o polímero formador do SAB é o Poli(óxido de etileno), PEO4000, em presença de Na_2SO_4 . Enquanto que,

185 e 40, são os valores de partição alcançados quando os copolímeros formadores dos SAB são L35 e F68, também na presença de Na_2SO_4 respectivamente.

Os resultados da Figura 32 mostram que os valores do coeficiente de partição do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ também aumentam exponencialmente com o aumento do CLA. Observa-se que utilizando o MgSO_4 como indutor da separação de fases dos SAB, os valores de K tendem a diminuir com o aumento da hidrofobicidade dos copolímeros, efeito este também observado nos resultados da Figura 31. Os valores de K chegam a atingir 420, 150 e 37 em SAB formados por PEO3350, L35 e F68, ambos em MgSO_4 a 25 °C respectivamente.

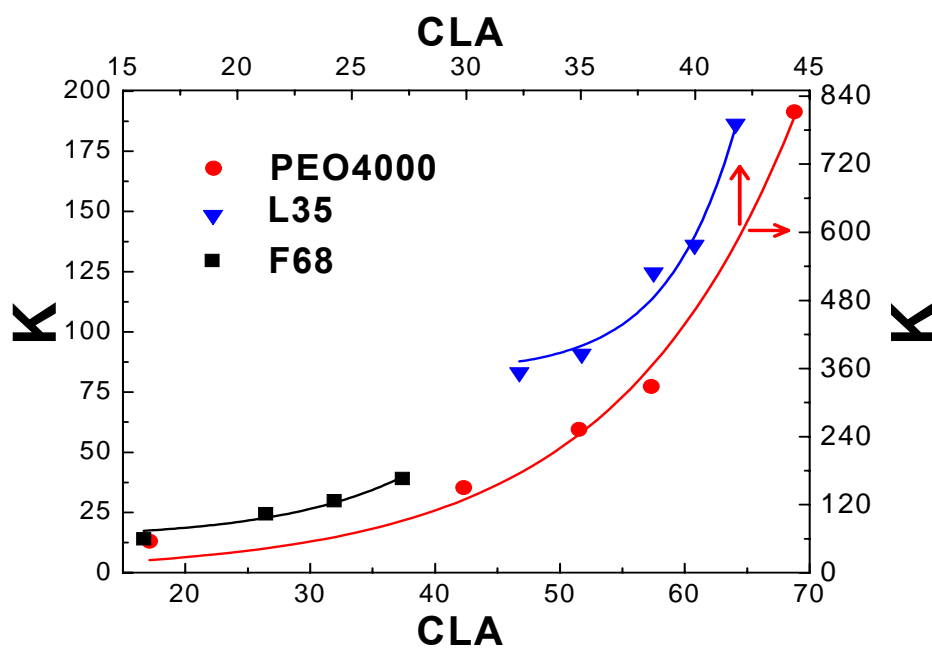


FIGURA 31 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), L35 (▼) e F68 (■) em Na_2SO_4 , ambos a 25 °C.

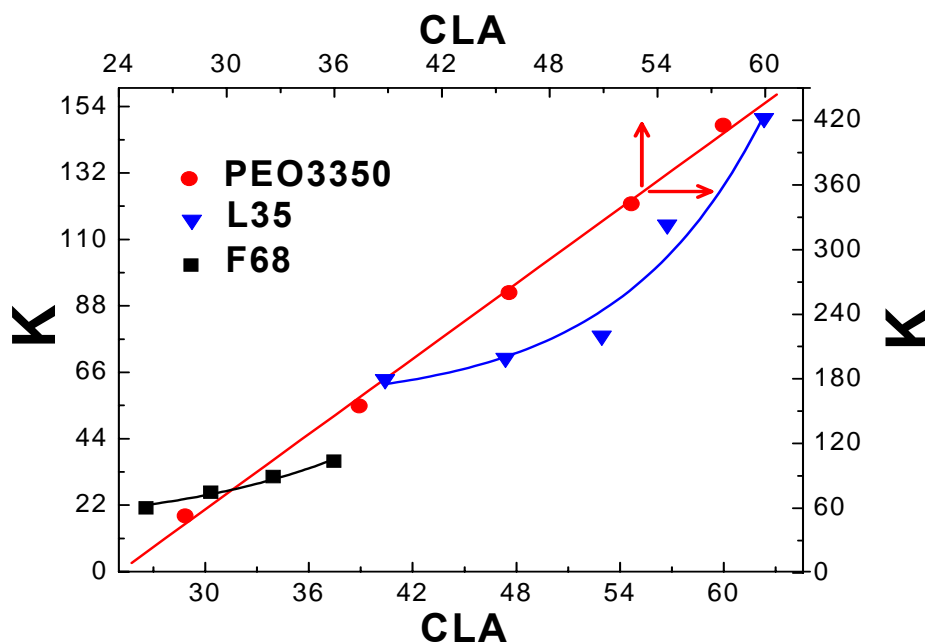


FIGURA 32 Coeficientes de partição do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO3350 (●), L35 (▼) e F68 (■) em MgSO_4 , ambos a 25 °C.

As expressões matemáticas dos valores de K do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função dos valores do CLA (Figuras 31 e 32) para cada SAB estudado, foram obtidas segundo o ajuste matemático do tipo exponencial (Equação 19).

Os resultados das Figuras 33 e 34 mostram a variação da energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G^o$, do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA para os SAB formados por PEO4000, L35 e F68 em sulfatos (sódio e magnésio) a 25 °C. Estes resultados mostram que os valores de $\Delta_{tr}G^o$ diminuem linearmente com o aumento do CLA (Equação 22), exceto para o SAB PEO3350/ MgSO_4 , que é do tipo decaimento exponencial de 2ª ordem (Equação 23). Em outras palavras, o processo de transferência do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ torna-se cada vez mais espontâneo, $\Delta_{tr}G < 0$, à medida que aumenta a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases.

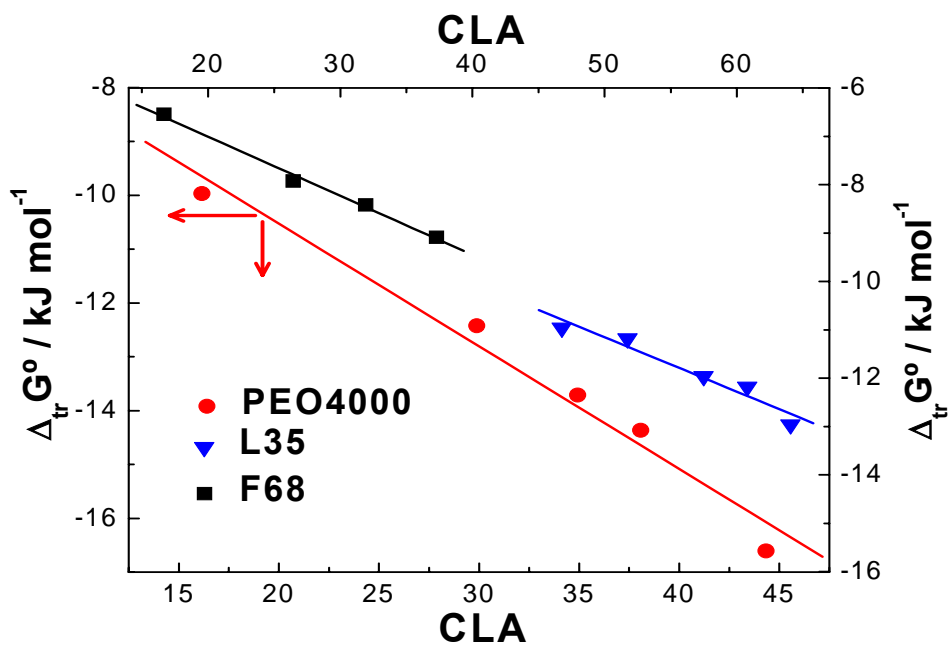


FIGURA 33 Variação da energia livre de Gibbs de transferência do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO4000 (●), L35 (▼) e F68 (■) em Na_2SO_4 , ambos a 25 °C.

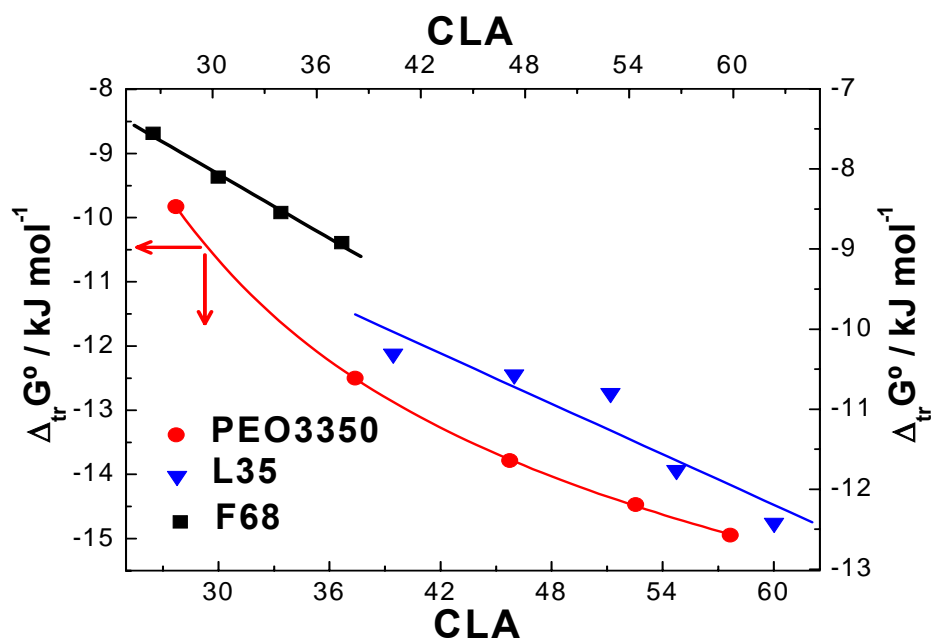


FIGURA 34 Variação da energia livre de Gibbs de transferência do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em função do CLA dos SAB formados por PEO3350 (●), L35 (▼) e F68 (■) em MgSO_4 , ambos a 25 °C.

O modelo matemático utilizado para descrever os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função dos valores do CLA para os SAB estudados (Figuras 33 e 34) é dado pela Equação 22.

$$K = a(CLA) + b \quad \text{EQUAÇÃO 22}$$

Sendo K o coeficiente de partição, CLA o parâmetro termodinâmico Comprimento da Linha de Amarração e a e b os coeficientes angular e linear, da reta ajustada, respectivamente.

Entretanto, o modelo matemático utilizado para descrever o comportamento dos valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função dos valores do CLA para o SAB formado por PEO3350/MgSO₄ (Figura 34) é dado pela Equação 23.

$$Y = Y_0 + A_1 e^{\left(\frac{-CLA}{t_1}\right)} + A_2 e^{\left(\frac{-CLA}{t_2}\right)} \quad \text{EQUAÇÃO 23}$$

Sendo Y o valor da variação da energia livre de Gibbs de transferência, CLA o parâmetro termodinâmico Comprimento da Linha de Amarração e Y_0 , A_1 , A_2 , t_1 e t_2 são os parâmetros matemáticos de ajuste.

Portanto, fica evidente a significativa influência da arquitetura molecular da macromolécula e do eletrólito indutor da separação de fases no processo de transferência do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ em SAB.

A diminuição da quantidade de complexo particionado para a fase polimérica ocorreu em consequência do aumento da hidrofobicidade dos copolímeros F68 e L35 quando comparados com o polímero Poli(óxido de etileno) (PEO). Esses copolímeros apresentam regiões hidrofílicas e hidrofóbicas ao longo da cadeia. Geralmente a região hidrofílica do copolímero é formada pelas unidades de óxido de etileno (EO), enquanto que, a hidrofóbica, é formada por unidades de óxido de propileno (PO) [56].

Mesmo o copolímero F68 possuindo maior número de blocos PO, $(\text{EO})_{80}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{80}$ em relação ao L35, $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$, este possui maior

quantidade em massa de blocos PO, ou seja, o copolímero L35 é mais hidrofóbico do que o F68 [56].

Portanto, o aumento da hidrofobicidade dos copolímeros L35 e F68 provocaram a diminuição dos valores de K do $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ na seguinte ordem, PEO3350 >> F68 e PEO3350 > L35 utilizando o MgSO_4 como eletrólito indutor da separação de fase dos SAB.

Rogers e colaboradores também reportaram que o aumento da hidrofobicidade diminuiu a quantidade de ânion TcO_4^- a ser transferido da fase inferior para a superior nos SAB formados por copolímeros Poli(propileno glicol) (PPG) de massa molar média numérica 2000 g mol^{-1} , Polivinilpirrolidona (PVP) e *Pluronic* L64, ambos na presença do eletrólito $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [59].

Cabe ressaltar ainda que o efeito da hidrofobicidade dos copolímeros sobre o comportamento de partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ é o mais pronunciado quando comparado com os efeitos da massa molar do polímero e com a natureza do eletrólito. Em outras palavras, a quantidade de $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ transferido da fase inferior para a superior chega a ser 20 vezes menor ao trocar PEO4000 por F68 utilizando Na_2SO_4 como eletrólito e 11 vezes menor, ao trocar o polímero PEO3350 pelo copolímero F68 utilizando MgSO_4 .

Em outras palavras, as interações hidrofóbicas em solução aquosa conduzem a formação de um agregado micelar, uma espécie de estrutura tridimensional do tipo novo, por intermédio de interações existentes entre os segmentos EO de uma macromolécula com os segmentos EO de outra macromolécula indisponibilizando sítios para interação com o ânion complexo.

Interação hidrofóbica é definida como a capacidade de associação que certos tipos de moléculas exibem quando em meio aquoso [60,61]. Tais interações hidrofóbicas contribuem para o enovelamento de macromoléculas, para a formação de agregados micelares constituídos de surfactantes ou de copolímeros e para a formação de emulsões.

Os copolímeros, L35 e F68, possuem a capacidade de formarem diversos tipos de agregados micelares em solução aquosa. A formação desses agregados ocorre com aumento da entropia do sistema, pois durante a formação das micelas

ocorre liberação das moléculas de H₂O que antes interagiam com segmentos EO da macromolécula. Este fato contribui para o aumento do grau de liberdade translacional das moléculas do solvente, promovendo assim, um ganho entrópico para todo o sistema.

O processo de formação dos agregados micelares, ou seja, a micelização é governada pela entropia e depende do tamanho e da proporção dos segmentos de PO ao longo da cadeia, isto é, a parte hidrofóbica do copolímero.

Portanto, cabe dizer que a formação de micelas em solução aquosa é dificultada quanto mais hidrofílica for a macromolécula, ou seja, quanto maior for a quantidade de segmentos EO presentes ao longo da cadeia do copolímero.

5 CONCLUSÃO

Foi descoberto um novo comportamento do ânion complexo, o hexanitrocobaltato $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, ao se transferir espontaneamente para a fase polimérica em SAB formados por PEO(3350, 4000, 10000 ou 35000 g mol^{-1}) e sais de sulfato (lítio, sódio ou magnésio) ou por copolímeros L35 ou F68 em sais de sulfato (sódio ou magnésio). A preferência do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ pela fase rica em polímero dos SAB ocorre via interações intermoleculares específicas entre o complexo, especialmente no sítio de um dos grupamentos nitro (NO_2), e os segmentos EO do polímero ou dos copolímeros graças aos pares de elétrons não-ligantes dos átomos de oxigênio.

A partição do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nos SAB é governada pelo parâmetro entálpico e pela entropia conformacional a depender da natureza do eletrólito, da massa molar do polímero e da hidrofobicidade do copolímero formador do SAB. A magnitude da interação $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ —EO depende do centro metálico e da natureza do grupo coordenado ao metal. Neste modelo de interação, é proposto que o cátion do eletrólito indutor da separação de fase nos SAB intensifica a interação entre o ânion complexo e os segmentos EO do polímero ou do copolímero pela formação de um pseudopolicátion.

A descoberta de um novo ânion complexo, o $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, a se concentrar na fase polimérica do SAB, deixa claro a contribuição para a melhor compreensão do comportamento de partição de espécies aniônicas em SAB, em especial os ânions complexos. A elucidação do comportamento de transferência do ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ possibilita a investigação de maiores detalhes relacionados com o mecanismo de partição de outras espécies eletricamente carregadas em SAB que ainda não é totalmente compreendido.

6 REFERÊNCIAS

1. The future begins with mining – A vision of the mining industry of the future, **The National Mining Association**, 1998.
2. BENAVIDES, J.; MENA, J. A.; RUIZ, C. M. **J. Chromatogr. B**, 842, 48-57, 2006.
3. GAUTAM, S.; SIMON, L. **Biochem. Eng. J.**, 30, 104-108, 2006.
4. PLATIS, D.; LABROU, N. E. **J. Chromatogr. A**, 1128, 114-124, 2006.
5. LI, S.; HE, C.; GAO, F.; LI, D.; CHEN, Z. **Talanta**, 71, 784-789, 2007.
6. ROGERS; R. D.; BOND; A. H.; BAUER, C. B. **Sep. Sci. Technol.**, 28, 139, 1993.
7. ROGERS, R. D.; BOND; A. H.; BAUER, C. B.; ZHANG, J. **Appl. Radiat. Isot.**, 47, 5/6, 497-499, 1996.
8. DA SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H.; AQUINO, R. A. N.; FRANCISCO, K. R.; CARDOSO, M. V. C.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 23540-23546, 2006.
9. HANS-OLOF, J.; KARLSTRÖM, G.; TJERNELD, F.; HAYNES, C. A. **J. Chromatogr. B**, 711, 3-17, 1998.
10. FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**, Cornell University Press, 672 p., 1953.
11. DA SILVA, L. H. M.; LOH, W. **Química Nova**, 29, 6, 1345-1351, 2006.
12. BEIJERINCK, M. W. **Zbl. Bakt. 2**, 627, 698, 1896.
13. BEIJERINCK, M. W. **Kolloid-Z. 2**, 7, 16, 1910.
14. ALBERTSSON, P-Å. **Nature**, 177, 771, 1956.

15. ZASLAVSKY, B. Y. **Aqueous two phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications**, Marcel Dekker: New York, 1995.
16. ELIAS, HANS-GEORG. **Macromolecules: structure and properties**, vols. 1 e 2, 1928.
17. VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Amsterdam: Elsevier, 875p., 3^a ed., 1992.
18. ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T. A. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 96, 1, 1995.
19. 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.
20. HARAGUCHI, L. H; MOHAMED, R. S; LOH, W; PESSÔA FILHO, P. A. **Fluid Phase Equilibria**, 215, 1-15, 2004.
21. SHANG, Q. K.; LI, W.; JIA, Q.; LI, D. Q. **Fluid Phase Equilibria**, 219, 195-203, 2004.
22. PLATIS, D.; LABROU, N. E. **J. Chromatogr. A**, 1128, 114-124, 2006.
23. SHELONG, L.; CHIYANG, H.; FEI, G.; DAOBING, L.; ZHENG, C.; HUWEI, L.; KIEN, L.; FENG, L. **Talanta**, 71, 774-789, 2007.
24. WILAIWAN, C.; NUNTIYA, W.; PRICHANONT, S.; SEEROONG, N. **Process Biochemistry**, 40, 3514-3518, 2005.
25. CHIA-KAI, S.; BEEN HUANG, C. **Process Biochemistry**, 41, 257-263, 2006.
26. SHALINI, G.; LAURENT, S. **Biochemical Engineering Journal**, 30, 104-108, 2006.
27. ANDREA, B.; GEORGINA, B.; GUILLERMO, P.; BIBIANA, N. **J. Chromatogr. B**, 837, 18-23, 2006.

28. BENAVIDES, J.; MENA, J. A.; CISNEROS-RUIZ, M.; RAMÍREZ, O. T.; PALOMARES, L.; RITO-PALOMARES, M. J. **Chromatogr. B**, 842, 48-57, 2006.
29. ZAVAROVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; VOROBEVA, G. A.; SPINAKOV, B. Ya.; ZOLOTOV, Yu. A. **Mikrochim. Acta III**, 449, 1984.
30. SPIVAKOV, B. Ya.; NIFANT'ÉVA, T. I.; SHKINEV, V. M. In **Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion**; ROGERS, R.D.; Eiteman, M. A. eds., Plenum Press: London, 1995.
31. ROGERS, R. D.; BOND, A. H.; BAUER, C. B.; ZHANG, J.; JEZL, M. L.; RODEN, D. M.; REIN, S. D.; CHOMKO, R. R. In **Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion**; ROGERS, R. D.; EITEMAN, M. A., eds.; Plenum Press: London, 1995.
32. ROGERS R. D.; BAUER, C. B.; BOND, A. H. **Sep. Sci. Technol.**, 30, 7-9, 1203, 1995.
33. KATZ, J. J.; SEABORG, G. T.; MORSS, L. R. **The chemistry of the actinide elements**, Chapman and Hall: London, 1986.
34. BOYD, R. E. **Radiochim. Acta**, 30, 123, 1982.
35. NAIR, A. G. C.; DAS, S. K.; DESHMUKH, S. M.; PRAKASH, S. **Radiochim. Acta**, 57, 29, 1992.
36. SHKINEV, V. M.; MOLOCHNIKOVA, N. P.; SPIVAKOV, B. Y.; MYASOEDOV, B. F. In **Aqueous biphasic separations: Biomolecules to metal ion**; ROGERS, R. D.; Eiteman, M.A., eds., Plenum Press: London, 1995.
37. NIFANTÉVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. T.; ZOLOTOV, Y, A, Zh. **Anal. Khim.**, 44, 8, 1368, 1989.
38. ROGERS, R. D.; BAUER, C. B. **J. Chromatogr. B**, 680, 237-241, 1996.
39. ROGERS, R. D.; BAUER, C. B.; BOND, A. H. **Separation Science and Technology**, 30, 7/9, 1203-1217, 1995.

40. ROGERS, R. D.; ZHANG, J.; GRIFFIN, S. T. **Separation Science and Technology**, 32, 1/4, 669-707, 1997.
41. SHISHIDO, S. M.; OLIVEIRA, M. G. **Photochem. Photobiol.**, 71, 2000.
42. SHISHIDO, S. M.; OLIVEIRA, M. G. **Prog. Reac. Kin. Mech.**, 26, 1468, 2000.
43. FLORIN, E. **Macromolecules**, 18, 360, 1985.
44. MOODY, G. J.; SAD, B. B.; TOMAS, J. D. R.; KOHNKE, F. H.; STODAR, J. F. **Analyst**, 113, 1295, 1988.
45. FERREIRA, B. A.; SANTOS, H. F.; BERNARDES, A. T.; SILVA, G. G.; ALMEIDA, W. B. **Chem. Phys. Lett.**, 307, 95, 1999.
46. FRANCISCO, K. R. 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. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2006.
47. SMITH, V. R.; GARST, M. J. **Analytica Chimica Acta**, 65, 1, 69-75, 1973.
48. BHATIA, I. S.; VERMA, A. K.; SINGH, J.; BAJAJ, K. L. **Analytica Chimica Acta**, 61, 2, 314-316, 1972.
49. KINGSLEY, W. K.; WOLF, G. E.; WOLFRAM, W. E. **J. T. Baker Chemical Co.**, Phillipsburg, N. J., 29, 6, 1957.
50. BARRY, J. M.; ROWLAND, S. J. **Biochemical Journal**, 53, 2, 213-217, 1953.
51. AMIN, A. S.; ISSA, Y. M. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 31, 785-794, 2003.
52. KHALIL, S.; BORHAM, N. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 22, 235-240, 2000.
53. MAHROUS, M. S.; ABDEL-KHALEK, M. M. **Talanta**, 31, 4, 289-291, 1984.

54. YUN, J.; CHOI, H. **Talanta**, 52, 893, 2000.
55. 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**, 52, 351-356, 2007.
56. DA SILVA, M. C. H.; DA SILVA, L. H. M.; JÚNIOR, J. A.; GUIMARÃES, R. O.; MARTINS, J. P. **J. Chem. Eng. Data**, 51, 2260-2264, 2006.
57. DA SILVA, L. H. M.; LOH, W. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 10069-10073, 2000.
58. KAZUO NAKAMOTO. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**, John Wiley & Sons, 5th edition, 1922.
59. ROGERS, R. D.; ZHANG, J. **J. Chromatogr. B**, 680, 231-236, 1996.
60. BLOKZIJL, W.; ENGBERTS, J. B.; ANGEW, F. N. **Chem. Int. Ed. Engl.**, 32, 1545, 1993.
61. CHANDLER, D. **Nature**, 437, 640, 2005.

APÊNDICE

Equações ajustadas e parâmetros estatísticos

FIGURA 20

$K = 2,83e^{\left(\frac{CLA}{7,62}\right)} - 84,74$	$R^2 = 0,9884$	$\chi^2 = 28940,17$	(-)
$K = 2,92e^{\left(\frac{CLA}{7,89}\right)}$	$R^2 = 0,9914$	$\chi^2 = 950,00$	(-)
$K = 737,78e^{\left(\frac{CLA}{95,62}\right)} - 933,78$	$R^2 = 0,9998$	$\chi^2 = 10,43$	(-)

FIGURA 21

$K = 42,70e^{\left(\frac{CLA}{24}\right)} + 57,36$	$R^2 = 0,9910$	$\chi^2 = 209,94$	(-)
$K = 214,09e^{\left(\frac{CLA}{214,09}\right)} - 260,33$	$R^2 = 0,9643$	$\chi^2 = 397,48$	(-)
$K = 238,50e^{\left(\frac{CLA}{95,16}\right)} - 258,32$	$R^2 = 0,9960$	$\chi^2 = 18,91$	(-)

FIGURA 22

$K = 47,23e^{\left(\frac{CLA}{20,42}\right)} - 55,90$	$R^2 = 0,9938$	$\chi^2 = 344,02$	(-)
$K = 4,49e^{\left(\frac{CLA}{13,17}\right)} + 43,95$	$R^2 = 0,8080$	$\chi^2 = 229,83$	(-)
$K = 47,58e^{\left(\frac{CLA}{33,21}\right)} - 56,72$	$R^2 = 0,9972$	$\chi^2 = 14,29$	(-)

FIGURA 23

$K = 2,83e^{\left(\frac{CLA}{7,62}\right)} - 84,74$	$R^2 = 0,9884$	$\chi^2 = 28940,17$	(-)
$K = 42,70e^{\left(\frac{CLA}{24}\right)} + 57,36$	$R^2 = 0,9910$	$\chi^2 = 209,94$	(-)
$K = 47,23e^{\left(\frac{CLA}{20,42}\right)} - 55,90$	$R^2 = 0,9938$	$\chi^2 = 344,02$	(-)

FIGURA 24

$K = 2,92e^{\left(\frac{CLA}{7,89}\right)}$	$R^2 = 0,9914$	$\chi^2 = 950,00$	(—)
$K = 214,09e^{\left(\frac{CLA}{214,09}\right)} - 260,33$	$R^2 = 0,9643$	$\chi^2 = 397,48$	(—)
$K = 4,49e^{\left(\frac{CLA}{13,17}\right)} + 43,95$	$R^2 = 0,8080$	$\chi^2 = 229,83$	(—)

FIGURA 25

$K = 737,78e^{\left(\frac{CLA}{95,62}\right)} - 933,78$	$R^2 = 0,9998$	$\chi^2 = 10,43$	(—)
$K = 238,50e^{\left(\frac{CLA}{95,16}\right)} - 258,32$	$R^2 = 0,9960$	$\chi^2 = 18,91$	(—)
$K = 47,58e^{\left(\frac{CLA}{33,21}\right)} - 56,72$	$R^2 = 0,9972$	$\chi^2 = 14,29$	(—)

FIGURA 27

$\Delta_{ir}G^\circ = -0,36CLA - 0,74$	$r^2 = 0,9874$	$S.D. = \pm 0,32$	$p = 5,99 \times 10^{-4}$	(—)
$\Delta_{ir}G^\circ = -0,14CLA - 8,05$	$r^2 = 0,9952$	$S.D. = \pm 0,10$	$p = 1,42 \times 10^{-4}$	(—)
$\Delta_{ir}G^\circ = -0,08CLA - 10,82$	$r^2 = 0,9908$	$S.D. = \pm 0,10$	$p = 3,80 \times 10^{-4}$	(—)

FIGURA 28

$\Delta_{ir}G^\circ = -0,22CLA - 5,96$	$r^2 = 0,9734$	$S.D. = \pm 0,46$	$p = 1,86 \times 10^{-3}$	(—)
$\Delta_{ir}G^\circ = -0,16CLA - 7,76$	$r^2 = 0,9702$	$S.D. = \pm 0,24$	$p = 2,19 \times 10^{-3}$	(—)
$\Delta_{ir}G^\circ = -0,13CLA - 7,20$	$r^2 = 0,8521$	$S.D. = \pm 0,46$	$p = 2,53 \times 10^{-2}$	(—)

FIGURA 31

$K = 2,92e^{\left(\frac{CLA}{7,89}\right)}$	$R^2 = 0,9914$	$\chi^2 = 950,00$	(—)
$K = 0,001e^{\left(\frac{CLA}{5,71}\right)} + 81,09$	$R^2 = 0,9798$	$\chi^2 = 68,73$	(—)
$K = 9,98 \times 10^{-4} e^{\left(\frac{CLA}{5,55}\right)} + 83,16$	$R^2 = 0,9778$	$\chi^2 = 50,46$	(—)

FIGURA 32

$$K = 737,78e^{\left(\frac{CLA}{95,62}\right)} - 933,78 \quad R^2 = 0,9998 \quad \chi^2 = 10,43 \quad (-)$$

$$K = 0,06e^{\left(\frac{CLA}{8,41}\right)} + 55,21 \quad R^2 = 0,9639 \quad \chi^2 = 94,75 \quad (-)$$

$$K = 0,06e^{\left(\frac{CLA}{8,38}\right)} + 55,01 \quad R^2 = 0,9651 \quad \chi^2 = 92,30 \quad (-)$$

FIGURA 33

$$\Delta_r G^\circ = -0,22CLA - 5,96 \quad r^2 = 0,9734 \quad S.D. = \pm 0,46 \quad p = 1,86 \times 10^{-3} \quad (-)$$

$$\Delta_r G^\circ = -0,11CLA - 5,52 \quad r^2 = 0,9444 \quad S.D. = \pm 0,22 \quad p = 5,67 \times 10^{-3} \quad (-)$$

$$\Delta_r G^\circ = -0,12CLA - 4,56 \quad r^2 = 0,9934 \quad S.D. = \pm 0,10 \quad p = 3,33 \times 10^{-3} \quad (-)$$

FIGURA 34

$$\Delta_r G^\circ = -18,4546 + 70,7648e^{\left(\frac{-CLA}{7,8012}\right)} + 11,9205e^{\left(\frac{-CLA}{46,7889}\right)} \quad R^2 = 0,9999 \quad (-)$$

$$\Delta_r G^\circ = -4,26CLA - 0,12 \quad r^2 = 0,9952 \quad S.D. = \pm 0,05 \quad p = 2,42 \times 10^{-3} \quad (-)$$

$$\Delta_r G^\circ = -6,06CLA - 0,10 \quad r^2 = 0,8773 \quad S.D. = \pm 0,36 \quad p = 1,87 \times 10^{-2} \quad (-)$$