

ALAN STAMPINI BENHAME DE CASTRO

**TERMODINÂMICA DE PARTIÇÃO DOS CORANTES RODAMINA B E
RODAMINA 6G EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

C355t
2017
Castro, Alan Stampini Benhame de, 1992-
Termodinâmica de partição dos corantes rodamina B e rodamina
6G em sistemas aquosos bifásicos / Alan Stampini Benhame de Castro.
- Viçosa, MG, 2017.
xiii, 68f. : il. (algumas color.); 29 cm.

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

1. Termodinâmica. 2. Partição de fases. 3. Corantes.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 536.7

ALAN STAMPINI BENHAME DE CASTRO

**TERMODINÂMICA DE PARTIÇÃO DOS CORANTES RODAMINA B E
RODAMINA 6G 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*.

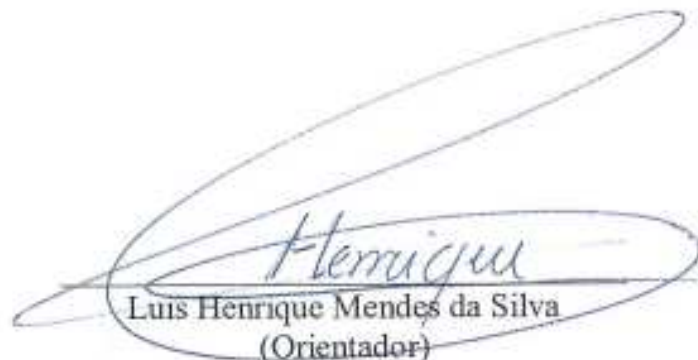
APROVADA: 20 de julho de 2017.



Edilton de Souza Barcellos



Sukarno Olavo Ferreira



Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

“Construímos muros demais e pontes de menos.”

Isaac Newton

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

Dedico esta conquista
À minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica pela infraestrutura para desenvolver o projeto e meu mestrado.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro. Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Luis Henrique Mendes da Silva pela orientação, ensinamentos, incentivo, confiança, exemplo de profissionalismo e paciência.

A Prof^ª. Maria do Carmo Hespanhol por todos ensinamentos e orientação.

À minha Mãe, Mônica, agradeço pelo amor, carinho, generosidade, e por me transmitir paz.

Ao meu Pai, Joselito, pelos sábios ensinamentos e por toda confiança depositada em mim.

Ao meu irmão Pablo pela preocupação, suporte e apoio sempre que precisasse.

Aos integrantes e amigos gerados desse grupo maravilhoso de trabalho que é o QUIVECOM.

Enfim a todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a formulação deste trabalho, muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1 Corantes.....	2
2.1.1 Classe dos xantenos.....	3
2.1.2 Rodamina B	4
2.1.3 Rodamina 6G	6
2.2 Rodamina uso, aplicações e cuidados	7
2.3 Sistema aquoso bifásico: histórico e conceitos.....	10
2.3.1 Diagrama de fase e características dos SABs.....	13
2.3.2 Termodinâmica de partição em SABs.....	15
2.3.3 Fatores que influenciam a partição em um SAB	22
2.3.4 Modelo de Johansson et al. “contribuição entálpica e entrópica para o coeficiente de partição k”	25
2.3.4.1 Contribuição entrópica no valor de K	26
2.3.4.2 Contribuição entálpicas no valor de K.....	27
3 OBJETIVOS	29
REFERÊNCIAS.....	30
CAPÍTULO 2:.....	37
RESUMO	37
ABSTRACT	38
1 INTRODUÇÃO.....	39
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
2.1 Materiais.....	40
2.2 Preparação dos SABs e determinação dos coeficientes de partição do corantes xantenos	40

2.3 Parâmetros termodinâmicos de transferência	42
2.3.1 Variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência ΔtrG^θ	42
2.3.2 Variação da entalpia de transferência (ΔtrH^θ).....	42
2.3.3 Variação de entropia padrão de transferência (ΔtrS^θ)	43
2.4 Análise de espectroscopia de fluorescência	43
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1 Efeito da concentração do corante no coeficiente de partição	44
3.2 Comportamento de partição dos corantes xantenos	45
3.3 Parâmetros termodinâmicos de transferência.....	46
3.4 Efeito dos cátions $Li^+/Na^+/Mg^{2+}$ sobre o comportamento de partição de RB e R6G.....	56
3.5 Efeito dos ânions $SO_4^{2-}/C_6H_5O_7^{-2}/C_4H_4O_6^{-3}$ sobre o K de RB e R6G.....	57
3.6 Efeito da hidrofobicidade do polímero (PEO1500/L35/PPO400) sobre K de RB e R6G.....	59
3.7 Efeito do pH sobre K de RB e R6G	60
3.8 Efeito do tamanho do polímero no valor de K de RB e R6G.....	61
4 CONCLUSÃO.....	65
REFERÊNCIAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Cromóforo do xanteno	3
Figura 2. Fórmula molecular da Rodamina B	4
Figura 3. Espectro de absorção do corante Rodamina B	5
Figura 4. Espectro de emissão do corante Rodamina B	5
Figura 5. Fórmula molecular da rodamina 6G	6
Figura 6. Espectro de absorção do corante Rodamina 6G	7
Figura 7. Espectro de emissão de fluorescência do corante Rodamina 6G	7
Figura 8. Composição da primeira linha de amarração do SAB formado por poli(óxido de etileno) 1500 g mol ⁻¹ (PEO 1500) + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O á 25° C	11
Figura 9. Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por PEO 1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O a 25° C	14
Figura 10. Descrição do calorímetro de titulação isotérmica	20
Figura 11. Termograma de um calorímetro de titulação isotérmica.	21

CAPÍTULO 2

Figura 1. Estruturas químicas dos corantes xantenos	40
Figura 2. Valores de K em função da concentração de RB (□) e R6G (■) para 1° CLA de SAB formado por: PEO1500/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O a 298,15 K	44
Figura 3. Valores de K de RB(■) e R6G(●) em função da CLA em SAB PEO1500/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O, a 298,15 K	45
Figura 4. Valores de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ de RB(■) e R6G(●) em função da CLA em SAB PEO1500/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O, a 298,15 K	47

- Figura 5.** Valores de $\Delta_{\text{dil}}H$ dos corantes RB (a/b) e R6G (c/d), em fase superior (a/c) e fase inferior (b/d) para o SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O: (■/□) 1°CLA, (●/○) 2°CLA, (▲/△) 3°CLA, (▼/▽) 4°CLA, em pH6 a 298.15 K 49
- Figura 6.** Intensidade de fluorescência máxima de RB (a/c) e R6G (b/d) em função da sua concentração, (■)1°CLA fase superior, (●)4°CLA fase superior, (□)1°CLA fase inferior e (○)4°CLA fase inferior. Onde (a/b) estão associados ao SAB PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O e (c/d) associados ao SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, a 298,15 K..... 53
- Figura 7.** Efeito do cátion no K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PEO1500/MgSO₄/H₂O, (▲) PEO1500/Na₂SO₄/H₂O e (●) PEO1500/Li₂SO₄/H₂O, em pH6 a 298.15 K..... 56
- Figura 8.** Efeito do ânion no K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O, (●) PEO1500/Na₃C₆H₅O₇/H₂O e (▲) PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, em pH6 a 298.15 K..... 58
- Figura 9.** Efeito da hidrofobicidade do polímero sobre K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PPO400/Na₂SO₄/H₂O, (▲) PEO1500/Na₂SO₄/H₂O e (●) L35/Na₂SO₄/H₂O, em pH6 a 298.15 K..... 59
- Figura 10.** Efeito do pH sobre K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SAB: PEO1500/Na₂SO₄/H₂O a 298.15 K 60
- Figura 11.** Efeito da massa molar de K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PEO1500/MgSO₄/H₂O, (●) PEO10000/MgSO₄/H₂O e (▲) PEO35000/MgSO₄/H₂O, em pH6 a 298.15 K 62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O a 298,15 K..... 50**
- Tabela 2. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O a 298,15 K..... 54**
- Tabela 3. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO1500/MgSO₄/H₂O a 298,15 K. 62**
- Tabela 4. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO10000/MgSO₄/H₂O a 298,15 K..... 63**

RESUMO

CASTRO, Alan Stampini Benhame de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Termodinâmica de partição dos corantes rodamina B e rodamina 6G em sistemas aquosos bifásicos.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Coorientadoras: Maria do Carmo Hespanhol e Ana Clarissa dos Santos Pires.

Sistemas aquosos bifásicos (SABs) têm provado ser uma ferramenta eficiente para extração, purificação e concentração de espécies químicas de forma ambientalmente segura. Porém a termodinâmica de partição de solutos nesses sistemas é pouco compreendida. Atualmente existem poucos estudos que trazem enfoque termodinâmico que contribua para compreensão das forças motrizes que regem o processo de transferência em SABs. Uma abordagem estratégica para estudar as forças motrizes que determinam este processo é a utilização de compostos de estruturas químicas semelhantes como sondas moleculares para, através delas, compreender o processo de partição. Neste trabalho foi obtido a termodinâmica de partição para dois corantes xantenos; Rodamina B (RB) e Rodamina 6G (R6G) nos SABs. Foi determinado o coeficiente de partição (K) e analisado, a sua dependência quando variou-se a concentração dos corantes, pH e componentes do SAB como: a massa molar, hidrofobicidade do polímero e efeito do cátion, efeito do ânion, do sal. Os parâmetros termodinâmicos de transferência, tais como a variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência ($\Delta_{tr}G^{\circ}$), a variação da entalpia padrão de transferência ($\Delta_{tr}H^{\circ}$) e a variação da entropia padrão de transferência ($T\Delta_{tr}S^{\circ}$), e sua dependência com a estrutura do corante e comprimento da linha de amarração (CLA) foram avaliados. Em todos SABs estudados os corantes se concentraram em maior quantidade na fase superior obtendo valores de K maiores que a unidade, tendo seus valores máximos em 6137,71 e 12359,62 para RB e R6G respectivamente e valores de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ compreendidos entre $-21,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-23,35 \text{ kJ mol}^{-1}$. O processo de transferência dos corantes xantenos para o SAB formado por PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$ foi entalpicamente dirigido, $-29,19 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H^{\circ} < -83,073 \text{ kJ mol}^{-1}$, resultante das interações específicas atrativas corante-polímero e interações repulsivas corante-sal. O SAB formado por PEO 1500/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ foi entropicamente dirigido, $33,72 \text{ kJ mol}^{-1} < T\Delta_{tr}S^{\circ} < 12,16 \text{ kJ mol}^{-1}$, esses resultados foram atribuídos a contribuição da entropia de monomerização (S_{Mon}), que foi responsável por aumentar a entropia da fase superior em relação a inferior. Para os sistemas PEO10000/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ocorre uma compensação entre os domínios entrópicos e

entalpicos. A diferença na estrutura química dos corantes teve efeito pronunciado sobre as propriedades termodinâmicas determinadas e através dos resultados pode-se concluir que a partição é promovida principalmente pela interação do anel condensado do corante e os componentes do SAB. Também foi observado que o processo de partição dos corantes xantenos é dependente da linha de amarração, pH, hidrofobicidade e natureza do ânion, entretanto pouco influenciado pela natureza do cátion e massa molar.

ABSTRACT

CASTRO, Alan Stampini Benhame de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2017. **Thermodynamics of the partitioning of rhodamine B and rhodamine 6G dyes in aqueous biphasic systems.** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-advisers: Maria do Carmo Hespanhol and Ana Clarissa dos Santos Pires.

Aqueous two-phase systems (ATPSs) have proven to be as an efficient tool for extraction, purification and concentration of chemical species in an environmentally safe manner, but the partitioning thermodynamics of solutes in these systems is poorly understood. Currently there are few studies that focus on a thermodynamic approach that contributes to understand the driving forces that govern the transfer process in ATPSs. A strategic approach to study the driving forces that determine this process is the use of compounds of similar chemical structures, where by two dyes of similar chemical structures can be used as molecular probes to understand the partitioning process. In this work the partition thermodynamics was determined for two xanthene dyes, Rhodamine B (RB) and Rhodamine 6G (R6G), in the ATPSs. The parameter partition coefficient (K) was determined and its dependence was analyzed when the concentration of the dye, pH and components of the ATPS were varied, as well as: the molar mass, polymer hydrophobicity and cation effect, anion, salt effect. The thermodynamic transfer parameters, such as the variation of the standard Gibbs free energy of transfer ($\Delta_{tr}G^\circ$), the change in the standard transfer enthalpy ($\Delta_{tr}H^\circ$), and the variation of the standard transfer entropy ($T\Delta_{tr}S^\circ$) and their dependence on dye structure and tie line length (TLL) were evaluated. In all ATPSs the dyes were concentrated in higher quantities in the upper phase obtaining values of K larger than unity, having their maximum values as 6137.71 and 12359.62 for RB and R6G and values of $\Delta_{tr}G^\circ$ comprised between $-21.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectively. The process of transfer of the xanthan dyes to the ATPS formed by PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$ was enthalpically driven, with $-29.19 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H^\circ < -83.07 \text{ kJ mol}^{-1}$, resulting from specific dye-polymer interactions and repulsive dye-salt interactions. The ATPS formed by PEO 1500/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ was entropically driven, with $33.72 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}S^\circ < 12.16 \text{ kJ mol}^{-1}$; these results were attributed to the contribution of the monomerization entropy (S_{Mon}), which was responsible for increasing the entropy of the upper phase in relation to the bottom one. For the PEO10000/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ and PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ systems a compensation occurs between enthalpic and entropic domains. The difference in the chemical structure of

the dyes had little effect on the determined thermodynamic properties, showing that this interaction is promoted mainly by the condensed ring of the dye. It was also observed that the process of partitioning the xanthene dyes is dependent on the TLL, pH, hydrophobicity and nature of the anion, however little influenced by the nature of the cation and molar mass.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico e o avanço tecnológico geram uma demanda por produtos de alta tecnologia e em maior quantidade, que tem levado a um consumo maior de matéria-prima. Em consequência disso existe uma grande necessidade de técnicas de extração/purificação eficientes e economicamente viáveis que permitam atingir alto grau de pureza e rendimento de recuperação, mantendo intactas as propriedades naturais das substâncias extraídas.

Alguns dos métodos mais utilizados, a destilação^{1,2}, cromatografia^{3,4}, extração líquido-líquido^{5,6}, adsorção^{7,8}, lixiviação⁹, entre outros, permitem separar os mais diversos tipos de substâncias tais como: catalisadores orgânicos, metais¹⁰, corantes (sintéticos¹¹ e naturais¹²), e produtos biológicos¹³⁻¹⁵ (células, enzimas, vírus, proteínas, etc), fármacos¹⁶ entre outros. Porém, dentre os processos encontramos uma série de desvantagens como: utilização de solventes orgânicos muitas das vezes tóxicos, procedimentos complexos, com mais de uma etapa, solventes voláteis, processos que degradam parte da substância extraída, alto custo e etc. Com base nisso os sistemas aquosos bifásicos (SABs) consistem em um método de separação líquido-líquido de grande eficácia, simplicidade, baixo custo, composição atóxica, não inflamáveis. Além disso são constituídos principalmente por água (60-90%), sendo capazes de proporcionar um ambiente excelente para um grande conjunto de compostos químicos e também caracterizados como uma técnica verde.

Os SABs podem ser constituídos por: polímero-polímero, polímero-sal e sal-sal; podendo extrair os mais diversos tipos de substâncias modulando a sua constituição. Embora os SABs representem uma alternativa para vários tipos de processos de extração, as forças motrizes que dirigem o processo de partição dos solutos nestes sistemas ainda são pouco estabelecidas. Compreender os parâmetros termodinâmicos que regem o processo de transferência nestes sistemas permite estabelecer condições para entender como o processo ocorre e também, por exemplo, como otimizar essa transferência.

Esse trabalho consta de utilização de vários sistemas para particionar dois corantes xantenos. O processo de partição representa quanto de corante se transferiu da fase inferior para a superior. Um valor do coeficiente de partição (K) maior que um

indica maior concentração de corante na fase superior. Um valor entre um e zero indica maior concentração de corante na fase inferior.

Os corantes Rodamina B e Rodamina 6G são catiônicos e possuem estrutura molecular muito próxima, sua diferença está no fato de que em um deles tem-se duas aminas totalmente ligadas por grupo metil e um grupo ácido carboxílico, enquanto no outro, as aminas estão apenas parcialmente ligadas ao grupo metil e o grupo ácido foi substituído por um grupo éster. Os corantes têm função de sondas moleculares para análise dos processos de partição fornecendo informações sobre os fatores que regem a transferência nos SABs.

Foram determinados os parâmetros termodinâmicos de transferência como a variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência ($\Delta_{tr}G^{\circ}$), a variação da entalpia padrão de transferência ($\Delta_{tr}H^{\circ}$) e a variação da entropia padrão de transferência ($\Delta_{tr}S^{\circ}$); sendo os SABs sido modificados em diversos aspectos como: variações do cátion e ânion dos sais bem como hidrofobicidade e massa molar do polímero com o objetivo de conhecer as forças motrizes que dirigem o processo de partição destes compostos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Corantes

Corantes são geralmente moléculas orgânicas formadas por anéis de benzeno, por isso também chamadas de benzenóides. São substâncias ditas cromóforas ou que possuem um grupo cromóforo, sendo um conjunto de átomos de uma molécula, o responsável por sua cor. Os corantes são usados em muitas áreas como na indústria alimentícia, na produção de tintas plásticas e têxteis, na citologia para revelação de biomoléculas de células e tecidos, como corantes lasers, como padrão de fluorescência e em outras tantas aplicações¹⁷⁻¹⁹.

Os corantes podem ser naturais ou artificiais, aniônicos ou catiônicos, ou mesmo neutros, mas geralmente possuem carga positiva. São chamados diá cromos quando não possuem fluoró cromo (parte da molécula que fluoresce quando excitada por um comprimento de onda específico) responsável pela fluorescência, e chamados fluoró cromos quando são fluorescentes. Uma das classes mais utilizadas dos corantes é a dos xantenos²⁰.

2.1.1 Classe dos xantenos

Xanteno é base de uma classe de corantes; como por exemplo, a fluoresceína, as eosinas, e as rodaminas que são derivadas desta estrutura. Os corantes xanteno estão entre os mais antigos e mais comumente corantes sintéticos usados. Corantes de xanteno tendem a ser fluorescentes, dando cores brilhantes, de amarelos rosados a vermelhos azulados. Possuem a estrutura molecular base como a da Figura 1 como cromóforo:

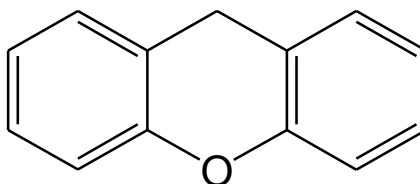


Figura 1. Cromóforo do xanteno

Devido à estrutura rígida, corantes xantenos têm um alto rendimento quântico de fluorescência, possuem um pequeno deslocamento de Stokes, em torno de 20 a 30 nm. Corantes xantenos são normalmente mais estáveis que os derivados de fluoresceína e cumarina em condições aquosas. Possuem em sua maioria cargas positivas e solubilidade em água geralmente abaixo de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ¹⁸. Para aumentar a solubilidade em água visando aplicações biotecnológicas, os cromóforos xantenos são tipicamente modificados pela ligação de grupos sulfonados.

Dependendo dos grupos das extremidades, em particular o tipo e o número de grupos que constituem o radical R, o máximo da banda de absorção principal está entre 480 a 580 nm²¹. Com R=H e amino nos grupos das extremidades têm-se os corantes chamados pironinas. Devido a uma síntese conveniente com anidrido ftálico, muitos corantes xantenos tem R= carboxifenil e são classificados como rodaminas quando os radicais O são aminas ou fluoresceína quando os radicais O são grupos cetonas e hidroxilas²¹.

Em rodaminas, os elétrons “ π ” podem ser descritos aproximadamente por duas estruturas mesoméricas idênticas, em que a carga positiva é localizada em qualquer um dos átomos de nitrogênio. O momento de dipolo de transição do principal comprimento de onda da banda de absorção é orientado paralelamente ao longo do eixo da molécula. Alguns dipolos de transição em curtos comprimentos de onda são orientados

perpendicularmente ao longo do eixo. O espectro de absorção das rodaminas é determinado pelo sistema de elétron “ π ” simétrico ao longo da estrutura de diaminoxanteno. O máximo de absorção mostra pequena dependência em relação à polaridade do solvente. Em relação à desprotonação do grupo carboxílico, por exemplo, no caso da rodamina B, um pequeno desvio hipsocrômico ocorre para pequenos comprimentos de onda.

A eficiente fluorescência desses corantes mostra uma peculiar dependência em relação ao padrão de substituição dos grupos amina. Se os grupos amina são totalmente alquilados, como no caso da rodamina B, a eficiência de fluorescência é fortemente dependente do solvente e da temperatura. Esses efeitos podem ser atribuídos a algum tipo de mobilidade dos grupos dietilamina no estado excitado, com o engrandecimento da mobilidade pelo aumento da temperatura e redução da mesma pelo aumento da viscosidade. Entretanto, a diminuição do tempo de vida de fluorescência pela mudança do etanol por água, um solvente com viscosidade quase similar, demonstra que outras propriedades dos solventes, como a polaridade do solvente também pode influenciar o tempo de vida do estado excitado e conseqüentemente a eficiência de fluorescência.

2.1.2 Rodamina B

Rodamina B é um corante catiônico pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos (estrutura básica) sendo que sua fórmula molecular é ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), mostrada na Figura 2 abaixo .

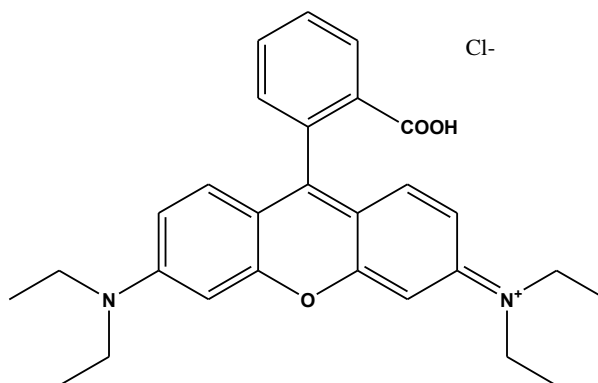


Figura 2. Fórmula molecular da rodamina B

A Rodamina B possui vários picos de absorção dependente dos grupos ligados à estrutura, porém o mais acentuado e, por conseguinte o máximo de absorção em água no comprimento de onda de 554 nm (Figura 3).

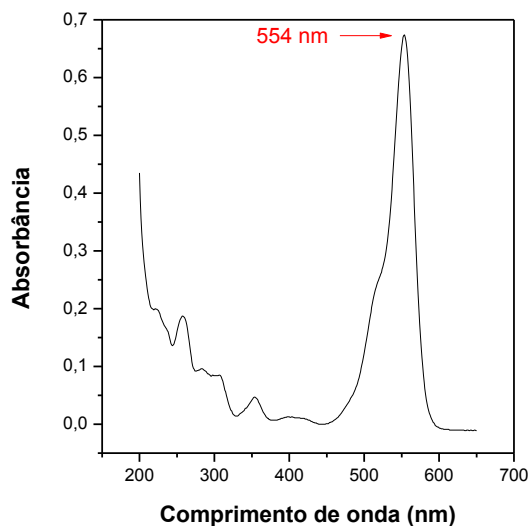


Figura 3. Espectro de absorção do corante Rodamina B

Além disso é um corante fluorescente que emite por volta de 580-600 em água dependendo das condições do meio e da concentração do corante (Figura 4), possui cor vermelha e é básico possuindo carga positiva.

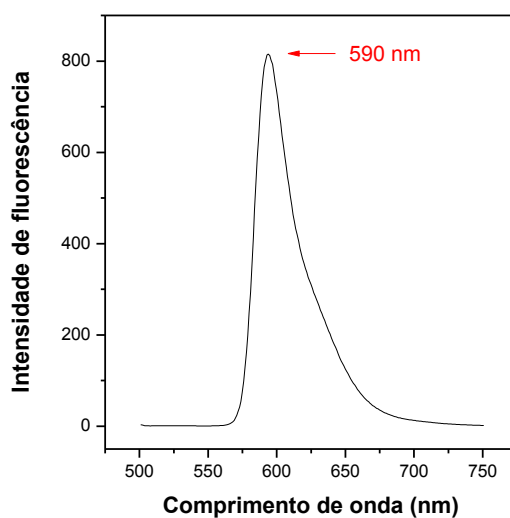


Figura 4. Espectro de emissão de fluorescência do corante Rodamina B

É encontrado na forma de cristais esverdeados ou pó vermelho-violeta. É solúvel em água e em diversos álcoois. Seu peso molecular é 479,02 g/mol e possui densidade de 1,31 g/cm³. O rendimento quântico da Rodamina B fica no intervalo entre 0,69 a 0,97¹⁹.

2.1.3 Rodamina 6G

Pertencente à mesma família da Rodamina B, também é um corante catiônico. Sua fórmula molecular é (C₂₈H₂₉N₂O₃Cl) mostrada na Figura 5.

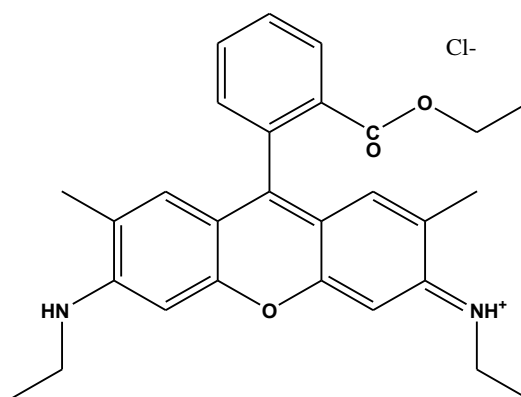


Figura 5. Fórmula molecular da rodamina 6G

Assim como a Rodamina B a Rodamina 6G possui vários picos de absorção dependente dos grupos ligados à estrutura, o máximo de absorção em água é no comprimento de onda de 527 nm (Figura 6).

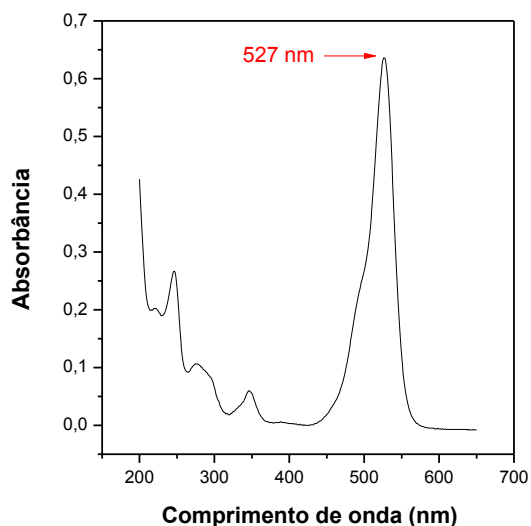


Figura 6. Espectro de absorção do corante Rodamina 6G

Além disso é um corante fluorescente que emite por volta de 560-580 em água dependendo das condições do meio e da concentração do corante (Figura 7).

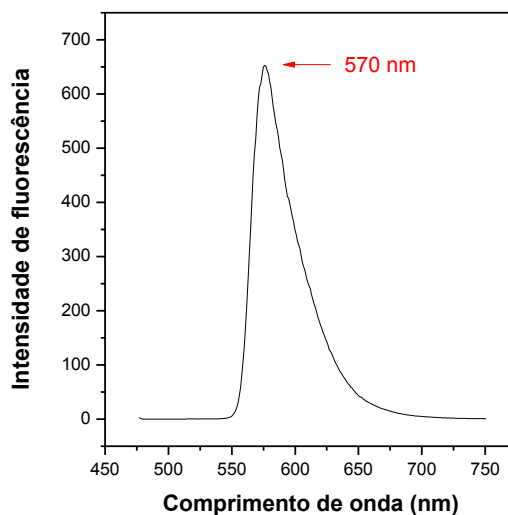


Figura 7. Espectro de emissão de fluorescência do corante Rodamina 6G

A Rodamina 6G é solúvel em água e em diversos solventes orgânicos. Seu peso molecular é igual ao da Rodamina B, possui densidade de $1,26 \text{ g/cm}^3$. Possui rendimento quântico entre 0,93 a 0,95¹⁹.

2.2 Rodamina uso, aplicações e cuidados

Rodamina B e Rodamina 6G são usadas como corantes em indústrias têxteis, plásticos, cosméticos e alimentos. As propriedades fotofísicas especiais desses tipos de moléculas conferem vastas aplicações crescentes em química e física principalmente.

Alguns corantes xantenos foram classificados como tóxicos para várias espécies de insetos em análises laboratoriais ^{21,22}. A neurotoxicidade e a carcinogenicidade dos corantes de xanteno para humanos e animais também foram comprovadas experimentalmente ²³. A rodamina 6G é geneticamente mais ativa e mais tóxica do que a rodamina B nos ensaios bacterianos e mamíferos ²⁴.

Devido às suas propriedades fluorescentes incomparáveis, vários estudos refletem novos progressos na aplicação desses compostos, surgindo interesse na obtenção de novos tipos de rodaminas e alguns corantes relativos ²⁵⁻²⁸.

Elas são aplicadas como sondas em bioquímica, monitorização de fusão da membrana, para a determinação da distância agregações em biologia, como sondas fluorescentes de proteína na orientação proteína detectada por causa do seu elevado momento zero anisotropia, fotoestabilidade e também emissões vermelho tornando-as ideais para utilização em microscópio ^{29,30}.

Dependendo da atividade de próton, solvente, temperatura e concentração, existem corantes de rodamina em solução em várias formas: como espécies neutras, as formas ionizadas, e lactonas ou como agregados. Cada forma é caracterizada pela absorção adequada e espectros de emissão que são mais influenciados pelo efeito meio específico, ou seja, a força iônica. Portanto, as propriedades espectroscópicas de rodamina são ainda objeto de numerosos estudos e controvérsias ³¹⁻³³. Por outro lado, os equilíbrios podem ser muito úteis para aplicação analítica em sensores ópticos.

A agregação é uma das características de corantes em solução ³¹⁻³⁶, alterando a sua cor e propriedades fotofísicas, portanto, sendo de especial interesse. É bem conhecido que os corantes iônicos tendem a agregar-se em soluções diluídas, levando à formação de dímeros e agregados de ordem superior. Em tal caso, a natureza molecular do corante é fortemente afetada, e, portanto, relacionada com parâmetros tais como a concentração de corante, estrutura, forças iônicas, temperatura e presença de solventes orgânicos ³⁶. Embora os corantes apresentem características individualistas devido a sua estrutura, certas regras gerais estão bem estabelecidos em relação a agregação em geral. Ela pode aumentar com o aumento da concentração de corante ou forças iônicas; ela vai diminuir com o aumento da temperatura ou adição de solventes orgânicos; além da modificação de grupos na estrutura do corante que aumentem a solubilidade iônica vai

diminuir a agregação, enquanto que a inclusão de cadeias alquila longas aumentam a agregação devido à maior interação hidrofóbica em solução.

Soluções de rodaminas popularmente utilizadas em lasers de corantes orgânicos, apresentando melhor custo benefício com relação a outros compostos. A dimerização e/ou a agregação como um todo das rodaminas nas soluções têm sérias desvantagens na sua aplicação em meios de laser por exemplo. Apesar da problemática para a aplicação do laser o equilíbrio monômero-dímero das rodaminas desempenham um papel fundamental em pesquisas bioquímicas.

À medida que se concentra os corantes, estes mudam drasticamente a intensidade de fluorescência que acompanha a transição de monómero-dímero, podendo ser facilmente identificado³⁷. Outra técnica que também é muito usada para identificação desse fenômeno é espectroscopia UV-vis, pois dímeros alteram fortemente o espectro de absorção, gerando picos distintos, caso os picos se sobreponham a diferença entre o pico correspondente aos monômeros e dímeros podem ser analisados através de uma técnica denominada deconvolução.

Devido a sua vasta e contínua aplicação na indústria e em pesquisa, é comum obter problemas ambientais correspondentes ao descarte inadequado desses corantes. São considerados potenciais contribuintes para a poluição da água. A sua presença em sistemas aquáticos, não somente afeta a clareza das massas de água, mas também afeta a saúde humana, direta ou indiretamente. A indústria têxtil é apresentada como a maior consumidora de corantes sintéticos orgânicos devido a grande quantidade utilizada e necessária em seus processos de curtimento dos tecidos, por esse motivo é de suma importância o tratamento do descarte de resíduos e o efluente providos desse processo³⁸.

O controle da poluição da água tornou-se de importância crescente nos últimos anos. Apesar de a liberação de corantes no ambiente constituir apenas uma proporção de poluição da água ela é visível e de fácil detecção mesmo em pequenas quantidades. Atualmente, a remoção de corantes de efluentes é em grande parte realizada por meios químicos e físicos convencionais como: adsorção³⁹⁻⁴¹, métodos cromatográficos⁴², extrações líquido-líquido^{43,44}. Apesar dos bons resultados de extração obtidos por essas técnicas, seja no tratamento como soluções residuais ou purificação, elas estão geralmente associadas ao emprego de reagentes tóxicos, cancerígenos, inflamáveis e voláteis. Novas alternativas para a remoção de corantes dos efluentes são desenvolvidas, uma vez que os tratamentos convencionais se mostram inadequados à química verde e

apresentam alto custo. Neste conceito sistemas aquosos bifásicos (SABs) vem sendo estudados cada vez mais ao longo das ultimas décadas e têm encontrado grande aplicação na extração e purificação. São formados geralmente por misturas de polímeros e sais, substâncias essas atóxicas e de baixo custo quando comparadas as extrações líquido-líquido convencionais.

2.3 Sistema aquoso bifásico: histórico e conceitos

Processos de extração líquido-líquido são tecnologicamente simples, de baixo custo e muitas vezes altamente eficazes para a separação de uma grande variedade de compostos ou materiais. Conseqüentemente a extração líquido-líquido tem sido regularmente uma escolha favorecida em engenharia de processos. Outros sistemas orgânico-orgânico ou orgânico-aquoso têm sido utilizados na separação dos catalisadores orgânicos, metais, corantes (sintéticos e naturais), e produtos biológicos (células, enzimas, vírus, proteínas, etc) ⁴⁵. No entanto, a utilização de solventes orgânicos voláteis e perigosos em processos de extração apresenta grandes inconvenientes.

Sistemas bifásicos aquosos (ABS) são geralmente formados como um resultado da incompatibilidade mútua em solução aquosa de dois polímeros, um polímero e um sal, ou dois sais acima de uma determinada concentração ⁴⁶.

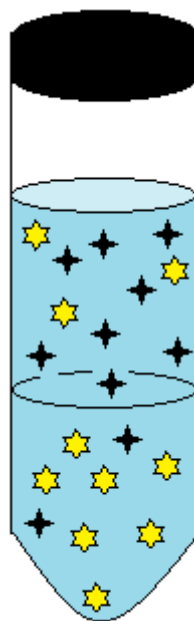
Em geral, para sistemas constituídos por polímero, sal e água, a fase superior (FS) é rica em polímero e a fase inferior (FI) rica em eletrólito, como exibido pela Figura 8.

COMPOSIÇÃO GLOBAL

[PEO1500] = 19,37% (m/m)

[Na₂SO₄] = 8,22% (m/m)

[H₂O] = 72,41% (m/m)



FASE SUPERIOR

[PEO1500] = 32,36% (m/m)

[Na₂SO₄] = 2,84% (m/m)

[H₂O] = 64,80% (m/m)

FASE INFERIOR

[PEO1500] = 2,47% (m/m)

[Na₂SO₄] = 15,63% (m/m)

[H₂O] = 81,90% (m/m)

Figura 8. Composição da primeira linha de amarração do SAB formado por poli(óxido de etileno) 1500 g mol⁻¹ (PEO 1500) + Na₂SO₄ + H₂O á 25°C ⁴⁷.

Estes sistemas são principalmente compostos por água (60-90%) sendo capazes de proporcionar um ambiente excelente para um grande conjunto de compostos químicos, células e substâncias biologicamente ativas. Além disso, permitem uma elevada eficácia, alto rendimento, alto grau de pureza, uma seletividade adequada, simplicidade tecnológica, baixo custo ⁴⁸ e são considerados como uma técnica que não agride o meio ambiente, uma vez que os solventes orgânicos voláteis não são utilizados em todo o processo ⁴⁹.

O primeiro relato que se tem por SABs foi ao final do século 19 com Beijerinck em 1896. Em seus estudos ele observou que soluções aquosas de gelatina e agar/amido quando misturadas em determinadas condições de temperatura e concentração, gerou-se uma solução turva que ao passar tempo em repouso, separava em duas fases líquidas límpidas de forma espontânea. A fase superior e menos densa era composta de maior quantidade de gelatina e a mais densa e inferior de agar/amido, sendo o componente majoritário de ambas fases água ⁵⁰.

Ostwald e Hertel também contribuíram para o avanço da teoria envolvida neste sistema da seguinte maneira: percebendo que amidos provenientes de diferentes origens possuem diferentes proporções de amilose e amilopectina, exerciam uma influência sobre o equilíbrio entre as fases, apresentando diagramas distintos. Isso indica que o

sistema é muito dependente das interações intermoleculares e que pequenas variações podem resultar em uma mudança considerável na composição das fases ^{51,52}. Com base nisso surgiu o interesse no desenvolvimento de novos sistemas aquosos para a determinação de suas propriedades. Uma propriedade muito importante em relação ao sistema clássico água-óleo é que os sistemas aquosos bifásicos possuem regiões interfaciais com baixo valor de tensão interfacial e que até hoje se cultiva o interesse sobre esse fenômeno ⁵³.

Ryden e Albertsson em 1971, por exemplo, determinaram a tensão interfacial de sistemas formados de composições variadas de polioxido de etileno(PEO) e dextrana objetivando determinar valores baixos dessa propriedade com principal objetivo de transferir solutos relativamente instáveis de uma fase para a outra sem alterar a estrutura molecular e conseqüentemente suas propriedades ⁵⁴. Os autores concluíram que existe uma relação muito específica entre a concentração dos componentes e a tensão interfacial desses sistemas, assim sendo os SABs apresentam valores menores de tensão interfacial comparado aos sistemas clássicos o que representa uma ótima ferramenta para partição destes solutos ⁵⁵. As características químicas dos compostos formadores dos SABs têm influência direta sobre as propriedades interfaciais; a baixa tensão interfacial contribui para estabilidade cinética e cinética de partição dos mesmos ⁵⁶.

O poli(óxido) de etileno (PEO) é o mais utilizado polímero em estudos de partição em sistemas aquosos bifásicos, principalmente aqueles constituídos por PEO + sal devido a elevada seletividade, baixa viscosidade, baixo custo e rápida separação de fases ⁵⁷.

Com relação ao que foi exposto, as propriedades termodinâmicas de um SAB dependem das interações intermoleculares presentes entre os componentes em solução e das variações nas propriedades termodinâmicas resultantes durante o processo de mistura. Uma forma de representar essas variações seria por meio da energia livre de Gibbs de mistura ($\Delta_{mix}G$) que está relacionada à diferença entre a energia livre de Gibbs da solução G_{sol} e o somatório da energia livre de Gibbs de cada componente puro G_i^* , representado a seguir. Equação 1.

$$\Delta_{mix}G = G_{sol} - \sum_{i=1}^3 G_i^* = \sum_{i=1}^3 n_i \mu_i - \sum_{i=1}^3 n_i \mu_i^* = \sum_{i=1}^3 n_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (1)$$

Onde μ_i e μ_i^* , são os potenciais químicos do componente i na solução e puro, respectivamente e n_i é o número de mols do componente i .

Quando ocorre a mistura de dois ou mais componentes e estes fornecem valores de $\Delta_{mix}G < 0$, termodinamicamente um sistema homogêneo será formado, representando uma fase. O contrário também pode ocorrer sendo os valores de $\Delta_{mix}G > 0$, que representa a formação de um sistema heterogêneo, com duas ou mais fases. A busca do equilíbrio termodinâmico, ou seja, estado termodinâmico onde as interações e configurações levem a menor energia livre de Gibbs para o sistema, ocorre após a mistura dos componentes, e isso ocorre quando as interações e as configurações levam à variação de valores negativos dessa grandeza de forma espontânea⁵⁸. As condições de formação de um SAB são expressas através de diagramas de fase.

2.3.1 Diagrama de fase e características dos SABs

Os componentes dos sistemas aquosos bifásicos, dois polímeros, ou um polímero e um sal, quando misturados com água, só irão formar duas ou mais fases quando a composição dos constituintes se encontrar acima de determinadas concentrações limites⁵⁹. Os diagramas de equilíbrio, ou diagramas de fase, representam graficamente a composição dos constituintes do sistema em temperatura e pressão definidas⁶⁰. As informações que podem fornecer a obtenção dos diagramas de fase sobre o comportamento dos SAB em diferentes condições termodinâmicas podem potencializar suas aplicações com fins diversos⁶¹.

A Figura 9 representa um exemplo de diagrama de fase em coordenadas retangulares de um sistema aquoso bifásico composto por polímero, sal e água, a uma dada pressão e temperatura, mostrando a composição das fases em equilíbrio, sendo omitida a concentração do solvente, neste caso a água.

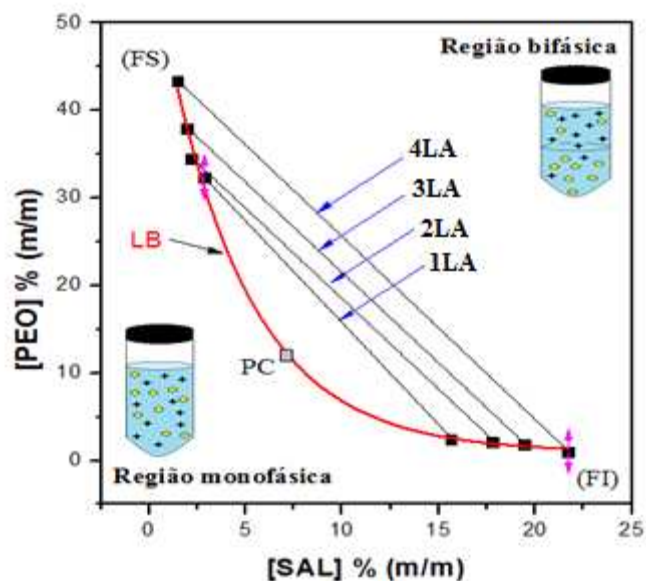


Figura 9. Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por PEO 1500 + Na₂SO₄ + H₂O a 25°C ⁴⁷.

O diagrama de fases, representado, é dividido em duas regiões por uma linha convexa chamada binodal (LB) ou curva de equilíbrio. Sistemas cuja composição fica abaixo da binodal formam uma fase somente, representando um sistema homogêneo, enquanto que sistemas cuja composição se situa acima da binodal formam duas ou mais fases, representando um sistema heterogêneo. Convencionalmente, os componentes presentes em maior quantidade nas fases inferior e superior são representados no eixo das abscissas e das ordenadas, respectivamente. A quantidade de água é calculada por diferença ⁴⁹.

Outra particularidade de um diagrama de fases é o ponto crítico (PC). O ponto crítico é aquele no qual as propriedades físico-químicas (composição e volume, dentre outras) das duas fases são teoricamente iguais. Quanto mais a composição do sistema se aproxima do ponto crítico, menor é a diferença entre as fases. No entanto, nas proximidades do ponto crítico, pequenas alterações na composição dos sistemas provocam drásticas mudanças, levando o sistema de uma para duas fases e vice-versa ⁴⁹. Este ponto pode ser obtido pela intersecção de uma linha que passa pelo ponto médio de várias linhas de amarração, com a binodal. O ponto limite é o ponto que define a concentração mínima dos componentes para que o sistema represente que é mais benéfico e estável se dividir em duas fases, devido a diminuição da energia livre de Gibbs. A posição relativa do ponto limite e do ponto crítico define a simetria do

diagrama de fases. Quando estes dois pontos coincidem o diagrama de fase considera-se simétrico ⁶².

No diagrama de fase também estão representadas as linhas de amarração (LA) que, para determinada composição global do sistema, fornece a concentração dos solutos nas duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos (FS - fase superior, FI - fase inferior). Qualquer conjunto de pontos globais ou de mistura que pertença à região bifásica e que esteja sobre a mesma LA fornecerá fases superiores que possuirão propriedades termodinâmicas intensivas constantes sendo algumas delas: composição, densidade, volume molar, entalpia molar, etc., entretanto, sendo variáveis as suas propriedades termodinâmicas extensivas: massa, volume, etc.. Aplica-se o mesmo raciocínio para as fases inferiores formadas a partir de composições globais localizadas sobre uma mesma LA (ZASLAVSKY, 1995) ⁵⁴.

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um importante parâmetro termodinâmico que define a diferença entre as composições das fases inferior e superior, que é amplamente utilizado como variável decisiva nos processos de partição de solutos ⁵⁴. A seguir uma expressão para determinação deste parâmetro é representada. Equação 2.

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

Em que C_P^{FS} e C_P^{FI} são as concentrações de polímero nas fases superior e inferior respectivamente, também C_S^{FS} e C_S^{FI} são as concentrações de sal nas fases superior e inferior ⁶³. Com o aumento do valor do parâmetro CLA, aumenta-se a diferença entre a fase superior e a inferior, em termos de propriedades termodinâmicas intensivas e isso proporciona uma melhor eficácia no processo de extração e/ou partição de uma espécie, permitindo comparações na extração e/ou partição de sistemas distintos que possuam o mesmo valor de CLA ⁶³.

2.3.2 Termodinâmica de partição em SABs

Quando adicionado um soluto em um sistema formado por duas fases imiscíveis em equilíbrio termodinâmico cujo nome chamamos de SAB, o componente adicionado se distribuirá no sistema até que alcance uma razão de sua concentração referente a quantidade de corante da fase superior pela fase inferior. Este valor matemático é

denominado de “coeficiente de partição”, e a partir das análises termodinâmicas podemos entender melhor como ocorre esse processo de partição.

Ao adicionar um soluto em um SAB este se distribui nas fases superior e inferior a fim de encontrar um novo equilíbrio termodinâmico. Se considerarmos que o sistema está em condições termodinâmicas de temperatura e pressão constantes, o potencial termodinâmico que rege este sistema é a “energia livre de Gibbs”. Não é possível determinar o seu valor absoluto, somente a sua variação que corresponde a soma do produto dos potenciais químicos (μ) de cada componente pela variação infinitesimal do número de mols de cada componente formador do SAB mais do componente, o soluto "i" durante o processo de distribuição, adicionado. Segue a representação na equação.

$$dG = \mu_P^{FS} dn_P^{FS} + \mu_S^{FS} dn_S^{FS} + \mu_{H_2O}^{FS} dn_{H_2O}^{FS} + \mu_i^{FS} dn_i^{FS} + \mu_P^{FI} dn_P^{FI} + \mu_S^{FI} dn_S^{FI} + \mu_{H_2O}^{FI} dn_{H_2O}^{FI} + \mu_i^{FI} dn_i^{FI} \quad (3)$$

Onde $\mu_P^{FS} dn_P^{FS} + \mu_S^{FS} dn_S^{FS} + \mu_{H_2O}^{FS} dn_{H_2O}^{FS} + \mu_i^{FS} dn_i^{FS}$, representa os potenciais químicos multiplicados pelo número de mols do polímero, sal, água e i na fase superior respectivamente e $\mu_P^{FI} dn_P^{FI} + \mu_S^{FI} dn_S^{FI} + \mu_{H_2O}^{FI} dn_{H_2O}^{FI} + \mu_i^{FI} dn_i^{FI}$ representa os potenciais químicos multiplicados pelo número de mols do polímero, sal, água e i na fase inferior respectivamente. Se considerarmos que após a adição do soluto i não mude a composição das fases, podemos dizer que não há contribuição dos potenciais químicos das espécies das fases (polímero, sal e água) para a variação da energia livre de Gibbs, logo:

$$\mu_P^{FS} dn_P^{FS} = \mu_S^{FS} dn_S^{FS} = \mu_{H_2O}^{FS} dn_{H_2O}^{FS} = \mu_P^{FI} dn_P^{FI} = \mu_S^{FI} dn_S^{FI} = \mu_{H_2O}^{FI} dn_{H_2O}^{FI} = 0 \quad (4)$$

Logo, a única forma do soluto i particionar entre as fases é que a diferença dos potenciais químicos de i nas fases conduza a uma diminuição na variação da energia livre de Gibbs do sistema, assim a variação desse termo será negativa para casos de distribuição espontânea em que o soluto se particiona da fase inferior para a fase superior do sistema até alcançar uma nova condição de equilíbrio termodinâmico, esse termo é expresso nas equações a seguir.

$$dG = \mu_i^{FS} dn_i^{FS} + \mu_i^{FI} dn_i^{FI} < 0 \quad (5)$$

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

Depois de alcançado a nova condição de equilíbrio termodinâmico no sistema, a variação da energia livre de Gibbs será zero, desta forma, o potencial químico de i na fase superior (μ_i^{FS}) terá o mesmo valor que o potencial químico de i na fase inferior (μ_i^{FI}), representado a seguir.

$$dG = (\mu_i^{FS} + \mu_i^{FI})dn = 0 \quad (7)$$

$$\mu_i^{FS} + \mu_i^{FI} = 0 \quad (8)$$

$$\mu_i^{FS} = \mu_i^{FI} \quad (9)$$

Quando um sistema atinge equilíbrio termodinâmico com as fases em equilíbrio, o potencial químico de uma espécie determinada numa dada fase deste sistema é igual ao potencial químico da mesma espécie em todas as fases nas quais ela esteja presente. O potencial químico do soluto na fase superior e inferior em seu estado padrão é expresso pelas equações abaixo.

$$\mu_i^{FS} = \mu_i^{\circ}(FS) + RT \ln a_i^{FS} \quad (10)$$

$$\mu_i^{FI} = \mu_i^{\circ}(FI) + RT \ln a_i^{FI} \quad (11)$$

Onde $\mu_i^{\circ}(FS)$ e $\mu_i^{\circ}(FI)$ são os potenciais químicos padrão da espécie i na fase superior e inferior respectivamente, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura absoluta do sistema, a_i^{FS} e a_i^{FI} é a atividade de i na fase superior e na inferior respectivamente. Deste modo, igualando as equações 10 e 11, obtém-se:

$$\mu_i^{\circ}(FS) + RT \ln a_i^{FS} = \mu_i^{\circ}(FI) + RT \ln a_i^{FI} \quad (12)$$

$$\mu_i^{\circ}(FS) - \mu_i^{\circ}(FI) = -RT \ln \frac{a_i^{FS}}{a_i^{FI}} \quad (13)$$

Na equação 13 $\mu_i^{\circ}(FS) - \mu_i^{\circ}(FI)$ que se refere diferença entre o potencial químico do soluto entre as fases é representado como a variação da energia livre de Gibbs do sistema quando um mol de “ i ” transfere da fase inferior para a fase superior do SAB. Essa diferença é definida como variação da energia livre de Gibbs de

transferência ($\Delta_{Tr}G$), à medida que temos maior valor negativo dessa diferença a partição será favorecida.

A distribuição e a capacidade de extração ou de purificação dos solutos em SABs é normalmente expresso em termos de dois parâmetros principais: o coeficiente de partição e porcentagem de extração. A coeficiente de partição é um parâmetro físico-químico que determina a distribuição do soluto nas duas fases, definido na equação 14.

$$K = \frac{a_i^{FS}}{a_i^{FI}} \cong \frac{C_{FS}}{C_{FI}} \quad (14)$$

Esse termo pode ser descrito como a razão das atividades do soluto “i” na fase superior e na fase inferior em equilíbrio. Na qual, a e C fazem referência à atividade e à concentração do soluto nas fases. Em experimentos realizados em laboratório é comum utilizar concentrações de soluto em regime de diluição infinita (concentrações baixas da substância analisada perante o sistema); Trabalhar nessa condição indica que o coeficiente de atividade (γ) terá um valor muito próximo a unidade, portanto a razão $\frac{a_i^{FS}}{a_i^{FI}}$ possui o mesmo valor numérico de $\frac{\gamma_{FS} C_{FS}}{\gamma_{FS} C_{FI}}$ ($\gamma=1$), $\frac{C_{FS}}{C_{FI}}$ ⁵⁴.

Quando se obtém um valor de “ K ” maior que a unidade, significa que o soluto se concentra mais na fase superior que na inferior; o contrario se “ K ” for menor que a unidade, o soluto se concentra mais na fase inferior que na superior; outra possível situação é “ K ” possuir o valor unitário, neste caso o soluto se distribui igualmente nas fases superior e inferior. Quanto maior o valor da constante entende-se que o soluto se concentra cada vez mais na fase superior perante a fase inferior. Logo, a equação 13, pode ser reescrita da seguinte forma.

$$\Delta_{Tr}G^\circ = - RT \ln K \quad (15)$$

Portanto em um sistema onde se trabalhe na condição em regime de diluição infinita, podemos considerar que a variação da energia livre de Gibbs de transferência de um soluto em um SAB em equilíbrio termodinâmico é dado pela equação 15. O $\Delta_{Tr}G$ é uma função que depende diretamente das interações intermoleculares entre o componente em partição e o sistema e também dos estados configuracionais do mesmo. Após obtido este paramento segue a determinação da variação da entalpia de

transferência ($\Delta_{Tr}H$) e a variação da entropia de transferência ($\Delta_{Tr}S$) para uma análise termodinâmica completa da partição dos solutos em SABs. Através da análise dos resultados poderemos descobrir as forças motrizes que a regem esse processo.

No processo de transferência, $\Delta_{Tr}H$, permite descrever em qual fase do SAB ocorre interações mais ou menos favoráveis e este pode ser determinado através da equação determinada por Van't Hoff que segue:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} \approx \frac{\Delta_{Tr}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (16)$$

Os termos $K(T_1)$ e $K(T_2)$ se referem aos valores de constante de partição as temperaturas T_1 e T_2 respectivamente, R é a constante universal dos gases ideais. Entretanto, apesar de sua ampla utilização, esta metodologia não é muito precisa, sobretudo em processos onde a temperatura tem uma influência no resultado⁶⁴. Ao variarmos a temperatura em um SAB, teremos também uma variação dos componentes da fase em que neste estado de temperatura diferente um novo equilíbrio termodinâmico é alcançado.

A abordagem mais adequada e precisa para determinação do valor de $\Delta_{Tr}H$ é utilizando a calorimetria de titulação isotérmica (ITC), obtendo o valor correto e sem aproximações desta grandeza. A determinação desse parâmetro parte de que o processo termodinâmico ocorre à pressão constante, o valor numérico da energia em forma de calor q é igual ao valor numérico da variação da entalpia do sistema. Consideremos a equação 17, que expressa à primeira lei da termodinâmica.

$$dU = dq + dw \quad (17)$$

Onde dU é a variação infinitesimal da energia interna do sistema, dq é a energia na forma de calor transferido ou absorvido pelo sistema e dw é o trabalho realizado sobre ou pelo sistema. Considerando um estado inicial (i) e um estado final (f) e que o sistema esteja restrito à realização de trabalho de expansão ou compressão com pressão constante, integrando a equação 17 nós temos:

$$\int_i^f dU = \int_i^f dq - \int_i^f P_{ext}dV \quad (18)$$

Onde P_{ext} é a pressão externa no sistema e dV é a variação infinitesimal do volume do sistema. Torna-se:

$$U_f - U_i = q - P_{ext}(V_f - V_i) \quad (19)$$

Reordenando em função de q :

$$(U_f + P_{ext}V_f) - (U_i + P_{ext}V_i) = q \quad (20)$$

O termo $U + P_{ext}V$ é definido como entalpia (H).

$$H_f - H_i = \Delta H = q \quad (21)$$

Essa definição expressa a possibilidade de calcular a variação de entalpia determinando-se a quantidade de energia na forma de calor absorvida ou liberada. A seguir são representados os constituintes de um ITC.

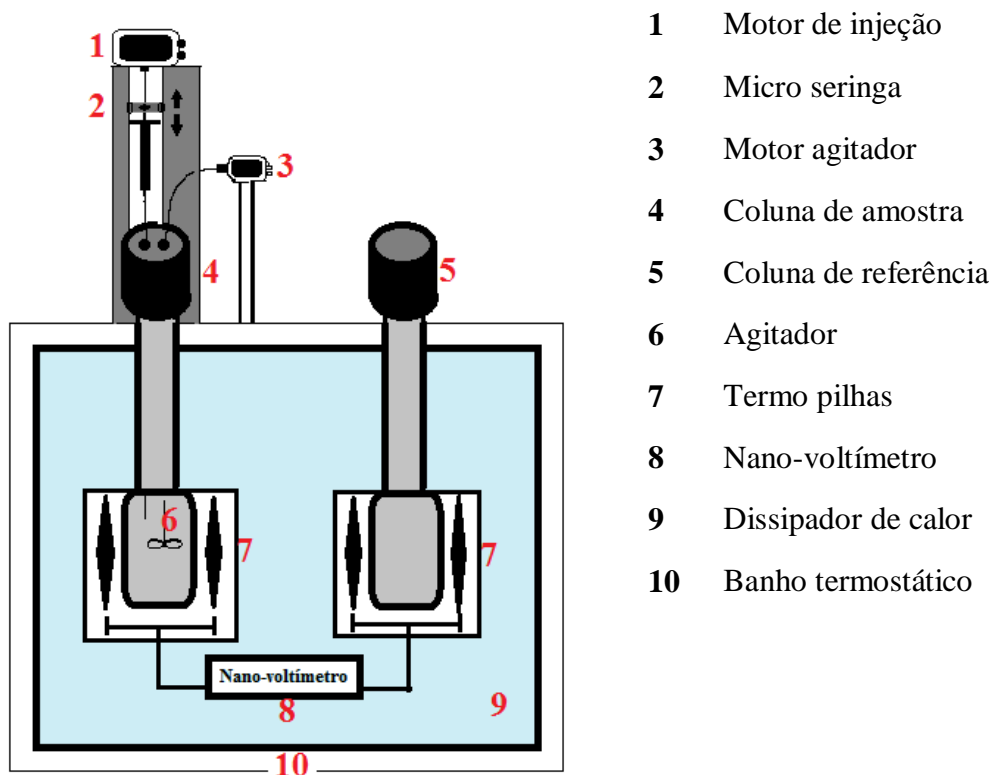


Figura 10. Descrição do calorímetro de titulação isotérmica.

No processo são tituladas pequenas alíquotas controladas pelo motor de injeção na cela calorimétrica. A solução no interior da cela se encontra em agitação permanente e em equilíbrio térmico, quando mistura-se a alíquota na solução começam a ocorrer processos envolvendo o rompimento e formação de novas interações intermoleculares que levam a variação da temperatura do sistema. Novamente o sistema atinge equilíbrio térmico derivado das trocas de calor entre o sistema e a vizinhança. Essa energia absorvida ou liberada do sistema é detectada pelas termopilhas, gerando uma diferença de potencial elétrico que é convertido em potência pelo calorímetro.

$$P = \frac{dq}{dt} \quad (22)$$

Sendo P é a potencia.

Na Figura 11 mostra-se um gráfico de potência em função do tempo denominado termograma. Cada pulso (sinal térmico) representado indica o momento da adição de um volume pré-estabelecido de titulante.

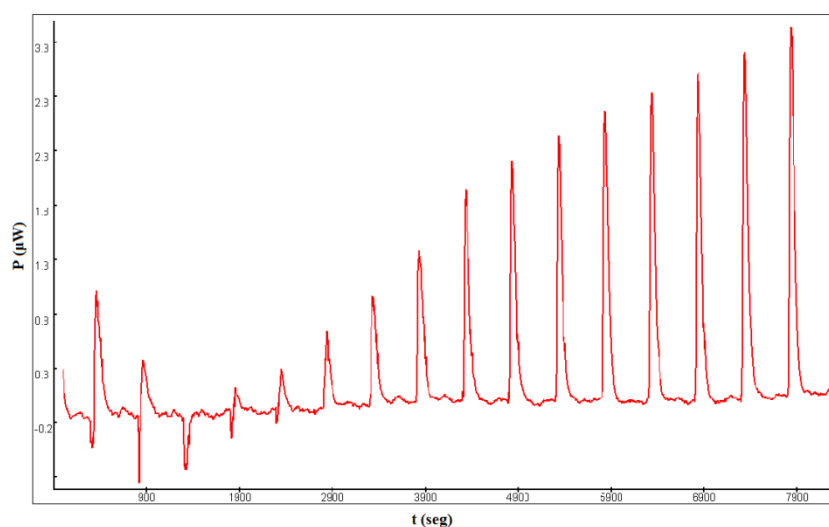


Figura 11. Termograma de um calorímetro de titulação isotérmica.

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

Para determinar o parâmetro $\Delta_{Tr}H$ devemos atentar a uma ordem de etapas a serem realizadas experimentalmente. Inicialmente a partir de injeções consecutivas de corante é gerado o termograma e este tratado em um gráfico que representa os valores de variação de entalpia referente a este processo. É realizado um experimento em que

titula fase superior ou inferior de um SAB de um determinado CLA onde os componentes titulantes e titulados são os mesmos, o resultado gerado a partir desse experimento indica a variação de entalpia no sistema, intitulada de entalpia de fricção, que se referente ao valor de entalpia relacionado ao rompimento e formação do mesmo numero de interações entre os componentes da fase a cada titulação. A entalpia de fricção geralmente representa um valor fixo de variação de entalpia visto que a mesma quantidade de solução é titulada em sequência e que nas titulações obtêm-se o mesmo numero de interações rompidas e formadas entre os componentes das fases. Um segundo experimento é realizado onde é titulada uma solução concentrada de corante nas fases independentes do SAB e o termograma gerado é tratado em um gráfico representando o valor de entalpia referente ao processo de diluição, $\Delta_{dil}H_{COR}^{\theta}$, em função da concentração do corante $[COR]$. Neste a variação de entalpia não é fixa visto que varia a quantidade e tipo de interações formadas entre os componentes da fase e o corante. Este experimento é realizado para ambas as fases de um SAB os valores de $\Delta_{dil}H_{COR}^{\theta}$ quando extrapolados a $[COR] \cong 0$ e subtraídos pelo valor de entalpia de fricção encontramos o valor de entalpia de diluição em regime de diluição infinita da fase superior e inferior, $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI}$, respectivamente. O valor da propriedade $\Delta_{Tr}H$ é igual a diferença entre $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS} - \Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI}$. Por meio do procedimento relatado, os valores de $\Delta_{Tr}H$ de cada corante estudado para diferentes SABs podem ser determinados.

A partir dos valores de $\Delta_{Tr}G$ e $\Delta_{Tr}H$ do processo de partição é possível determinar o valor de $\Delta_{Tr}S$, utilizando a seguinte equação:

$$\Delta_{Tr}G = \Delta_{Tr}H - T\Delta_{Tr}S \quad (23)$$

Portanto, $T\Delta_{Tr}S$ pode ser obtido pela diferença entre a variação da entalpia de transferência e a variação de energia livre de Gibbs de transferência na respectiva temperatura.

2.3.3 Fatores que influenciam a partição em um SAB

A partição de moléculas entre duas fases é um fenômeno complexo devido ao envolvimento de muitos fatores que podem ser inerentes ao próprio sistema, por exemplo: componentes do sistema, massa molar do polímero ⁶⁵, concentração do

polímero ou do sal ^{66,67}, pH e temperatura ⁶⁸ ou ao soluto alvo, por exemplo: hidrofobicidade ⁶⁹, distribuição de cargas ⁷⁰, conformação ⁷¹, tamanho, ponto isoelétrico ⁷² e massa molar. Os mecanismos que governam a partição de solutos não são ainda entendidos por completo, mas sabe-se que o coeficiente de partição é dependente e resultante da interação entre o soluto e os componentes que formam as fases como ligações de hidrogênio, interações entre cargas, forças de van der Waals, interações hidrofóbicas e interações iônicas dos solutos carregados com as fases do sistema ^{73,74}.

A seguir é representado alguns possíveis tipos de força motriz que determina o processo de partição de solutos em SABs, sendo eles ⁷⁵:

- Dependente do tamanho - onde as moléculas são separadas de acordo com o seu tamanho ou área de superfície;
- Eletroquímico - onde a carga é a força motriz;
- Afinidade hidrofóbica - a separação ocorre de acordo com interações hidrofóbicas entre as moléculas e as fases;
- Partição de afinidade bio-específica - um dos polímeros tem locais de ligação específicos para a molécula alvo;
- Conformação-dependente - onde o fator determinante é a conformação da molécula.

De acordo com este modelo, quando duas ou mais destas contribuições têm um efeito na partição de uma determinada molécula alvo, o coeficiente de partição global é dado pelo produto de várias contribuições, usualmente expressas na forma logarítmica na seguinte equação.

$$\ln(k) = \ln(K_{size}) + \ln(K_{elec}) + \ln(K_{hfob}) + \ln(K_{affinity}) + \ln(K_{conf}) + \ln(K_0) \quad (24)$$

Onde os subscritos: size, elec, hfob, affinity e conf, representam respectivamente tamanho, eletroquímica, hidrofobicidade, particionamento por afinidade e contribuições conformacionais para o coeficiente de partição global e K_0 representa qualquer outro fator não mencionado.

Uma vez que ainda não é possível descrever com clareza os mecanismos de particionamento no SAB, a maioria dos trabalhos experimentais tem sido baseados na otimização do sistema baseado em produtos.

Neste contexto, uma ampla gama de fatores foi estudada. Alguns exemplos são:

- *Comprimento da linha de amarração (CLA):*

Johansson estudou uma gama de propriedades de dois diferentes sistemas aquosos de duas fases para a partição de proteínas e concluiu que o comprimento da linha de amarração (CLA) é um bom parâmetro para explicar as diferenças entre as duas fases ⁷⁶. Desde então, a CLA tem sido amplamente utilizado para estudar sistemas aquosos de duas fases em termos de performance do sistema. Para aplicações analíticas, o diagrama de fases e, em particular, a CLA é importante para se obter a partição na fase desejada com o menor volume de fase possível. O objetivo é concentrar o produto tanto quanto possível, a fim de obter redução de custos e aplicar métodos analíticos padrão que tipicamente requerem diluição das fases.

- *Componentes do sistema:*

Atualmente na literatura somos favorecidos pelo numero de distintos sistemas formadores de SABs, cada componente modificado tem como resultado a variação do valor da constante de partição, pois um novo ambiente químico é formado, basta que um dos fatores descritos varie para que modifique a constante de partição de um soluto. Como exemplo, é possível realizar estudos comparativos, mudanças nos tipos de sal e massa molar de um polímero utilizado na formação do SAB e comparar através destes qual obteve uma melhor extração e ou partição de um soluto específico ⁷⁷.

- *Interações intermoleculares entre a espécie particionada e os componentes formadores do SAB:*

Quando adicionado o soluto em um SAB este busca uma nova condição de equilíbrio termodinâmico se particionando entre as fases e, como dito antes, a espécie particionada possui características específicas e que são superdependentes das interações com os componentes. Dependendo do tipo da espécie ela se comporta de maneiras distintas. A força motriz por trás dessa análise vem da entalpia e entropia relacionadas à interação com os componentes do SAB. Alterar algum componente significa alterar o balanço dessas grandezas.

Considerando a aproximação termodinâmica de Albertsson ao coeficiente de partição, segue-se imediatamente que existem relações complexas entre os componentes do sistema, as propriedades alvo, as condições de operação, etc., sendo as mais

importantes agora consideradas, é importante então apresentar uma abordagem prática, explorando o efeito da variação dos parâmetros no sistema, com o objetivo de estabelecer as melhores condições de processo sob as quais o soluto seja melhor particionado entre as fases opostas^{78,79}.

2.3.4 Modelo de Johansson et al. “contribuição entálpica e entrópica para o coeficiente de partição k”

O modelo proposto por Johansson e colaboradores em 1998 propõe que o coeficiente de partição K é dirigido por contribuições entrópicas e entálpicas, sendo que a contribuição entrópica se dá pelo aumento ou redução do número de configurações em que o soluto (espécie particionada) pode se distribuir no sistema (entre as fases superior e inferior) e a contribuição entálpica está associada ao rompimento ou formação de interações intermoleculares durante todo o processo de partição.

É sabido que após a partição ter ocorrido o sistema atinge um novo equilíbrio termodinâmico logo o potencial químico da espécie particionada “ i ” se torna o mesmo nas fases, $\mu_i^{FS} = \mu_i^{FI}$, o potencial químico deste componente na fase superior é descrito como: a taxa de variação infinitesimal da energia livre de Gibbs de mistura do componente “ i ” na fase superior sob a taxa de variação infinitesimal do número de mols do componente “ i ” na fase superior nas condições de temperatura, pressão e número de mols do restante dos componentes constante. Esta relação é dada pela equação a seguir.

$$\mu_i^{FS} = \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G^{FS}}{\partial n_i^{FS}} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \mu_i^\circ + RT \ln \phi_i^{FS} + (\mu_i^{ex})^{FS} \quad (25)$$

Onde $\Delta_{mix} G^{FS}$ é a variação da energia livre de Gibbs provocada pela mistura da espécie “ i ” na fase superior, n_i^{FS} é o número de mols de i na fase superior, μ_i° é o potencial químico de i puro, $(\mu_i^{ex})^{FS}$ é o excesso de potencial químico de i na fase superior e ϕ_i^{FS} é a fração de i na fase (em que $\phi_i^{FS} = M_i \frac{n_i^{FS}}{N}$, sendo M_i o grau de polimerização e N o numero total de moléculas).

Em condições de regime de diluição infinita o componente adicionado “ i ” não altera a composição das fases, logo o coeficiente de partição K pode ser determinado por meio do diagrama de fase, representado pela equação a seguir.

$$\ln K = \ln \frac{\phi_i^{FS}}{\phi_i^{FI}} = \frac{1}{RT} [(\mu_i^{ex})^{FI} - (\mu_i^{ex})^{FS}] \quad (26)$$

Em que $(\mu_i^{ex})^{FI}$ representa o excesso de potencial químico de “i” na fase inferior associado ao excesso de entropia de mistura dos componentes de formação das fases, as interações não ideais entre os componentes na fase inferior que podem ser providas de interações intermoleculares entre soluto-sal, soluto-solvente, polímero-solvente, dentre outras.

2.3.4.1 Contribuição entrópica no valor de K

A energia livre de Gibbs de mistura segundo o modelo de Johansson *et al.* 1988 é representada pela seguinte equação:

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta S^i = NRT \sum_{i=1}^m \frac{\phi_i}{M_i} \ln \phi_i + N \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \phi_i \phi_j w_{ij} \quad (27)$$

Considerando que $\Delta_{mix}H$ tenha seu valor numérico de zero, determina-se a contribuição entrópica sobre o potencial químico do soluto. Segue:

$$\mu_i - \mu_i^o = T \left(\frac{\partial \Delta S^i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = RT \left[\ln \phi_i - \phi_i + 1 - M_p \sum_{i \neq j}^m \frac{\phi_j}{M_j} \right] \quad (28)$$

O termo $RT \ln \phi_i$, da equação 27, representa a variação ideal da entropia molar parcial quando ocorre o processo de mistura. Os restantes termos representam μ_i^{ex} é o excesso do potencial químico do soluto i na fase, conforme definido pela equação 26. Logo o coeficiente de partição do soluto i pode ser definido por:

$$\ln K_i = -(\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) + M_i \left(\sum_{i \neq j}^m \frac{\phi_j^{FS}}{M_j} - \sum_{i \neq j}^m \frac{\phi_j^{FI}}{M_j} \right) = M_i \left(\sum_{i \neq j}^m \frac{\phi_j^{FS}}{M_j} - \sum_{i \neq j}^m \frac{\phi_j^{FI}}{M_j} \right) \quad (29)$$

A segunda igualdade deriva do fato de que na condição de diluição infinita, ϕ_i^{FS} e ϕ_i^{FI} devem de ter valores mínimos e semelhantes, logo, $(\phi_i^{FS} - \phi_i^{FI}) = 0$ e também, $(\phi_j^{FS}/M_j) = (n_j^{FS}/N^{FS}) = (n_j^{FS}/\rho V^{FS})$.

Onde N^{FS} é o número de sítios da rede da fase superior, ρ é o número de sítios da rede por unidade de volume, V^{FS} o volume da fase superior, e M_i é a massa molar do soluto. Assim sendo a contribuição entrópica no valor de K é representada por:

$$\ln K_i = \frac{M_i}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (30)$$

Os termos n^{FS} e n^{FI} são o número de mols total de moléculas das fases superior e inferior respectivamente. Esta equação nos traduz que na ausência de efeitos entálpicos, o soluto se particiona entre as fases devido à diferença de número de moléculas por unidade de volume, denominado por densidade volumétrica, entre as fases em um SAB. Nessas condições o soluto se particionará para a fase que obtiver maior densidade volumétrica. A entropia da mistura aumenta em proporção ao número de formas distintas de distribuir as moléculas do soluto espacialmente, o que contribui para a minimização da energia livre de Gibbs de mistura no sistema. Desta forma, a fase com maior densidade numérica, dará a possibilidade de acomodar o soluto em um maior número de configurações espaciais diferentes, fazendo que a partição do soluto seja maior nesta fase. Geralmente alguns SABs tradicionais formados por macromoléculas e sal, são caracterizados por apresentar uma maior densidade numérica na fase inferior, isto é causado pela diferença de moléculas de água entre as fases, portanto na ausência de forças entálpicas o soluto nestes sistemas se concentrará mais na fase inferior.

2.3.4.2 Contribuição entálpicas no valor de K

Em um sistema em que não possuímos contribuição entrópica, ou seja, as densidades numéricas das fases são iguais, o processo de partição do soluto dependerá apenas da variação da entalpia molar parcial nas fases. Desse modo representado pela equação a seguir.

$$\ln K = \frac{M_i}{RT} \left[\sum_{T=1}^3 (\Phi_T^{FS} - \Phi_T^{FI}) w_{Ti} + \sum_{T=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_T^{FS} \Phi_T^{FS} - \Phi_T^{FI} \Phi_T^{FI}) w_{Tj} \right] \quad (31)$$

Os termos Φ_T^{FS} e Φ_T^{FI} são as frações de volume dos componentes que formam o SAB na fase superior e inferior, respectivamente (sendo um exemplo hipotético de um SAB constituído por três componentes, $T =$ água, polímero ou sal), M_i é a massa molar da espécie particionada, w_{Ti} e w_{Tj} são as energias do par potencial $T-i$ e $T-j$. Estas energias podem ser definidas pela equação 32.

$$W_{aj} = Z(\varepsilon_{Tj} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{TT} + \varepsilon_{Tj})) \quad (32)$$

Em que Z é o número de moléculas vizinhas que interagem com os componentes que compõem T , enquanto a ε_{Tj} , representam a energia de interação envolvida na formação do par potencial e ε_{jj} e ε_{TT} representam as energias resultantes dos rompimentos das interações $j-j$ e $T-T$ respectivamente.

Com base na equação 31, as interações presentes no sistema podem ser constituídas por dois somatórios, onde o primeiro $\sum_{a=1}^3(\Phi_a^{FS} - \Phi_a^{FI})w_{ai}$, representa a energia envolvida sendo absorvida ou liberada no processo de interação entre o soluto particionado e todos os componentes que formam as fases. O segundo somatório $\sum_{a=1}^2 \sum_{j=2}^3(\Phi_a^{FS}\Phi_a^{FS} - \Phi_a^{FI}\Phi_a^{FI})w_{aj}$, representa a energia envolvida no processo de formação de uma cavidade e o fechamento da mesma que relaciona ao rompimento das interações intermoleculares na fase superior e a formação de novas interações intermoleculares na fase inferior, isto quando o soluto é transferido da fase inferior para a fase superior. Estes somatórios se referem a uma energia denominada auto energia do sistema. Com base nessas equações percebemos a necessidade de compreender as forças motrizes que regem o fenômeno de partição de um soluto e os efeitos dessas interações, numa busca de impulsionar o desenvolvimento da pesquisa.

3 OBJETIVOS

O trabalho proposto tem como objetivo estudar o comportamento de partição dos corantes RB e R6G em diferentes sistemas aquosos bifásicos a fim de elucidar a força motriz que rege esse processo de partição, além de fatores que influenciam a sua transferência nos SABs como: concentração dos corantes, natureza do ânion e cátion formadores do sal, hidrofobicidade da fase superior do SAB, pH e tamanho do polímero.

REFERÊNCIAS

- (1) Masoudi, S.; Abbassi, J. Antibacterial Activity and Comparison of the Volatile Oils of *Tanacetum tenuisectum* (Boiss.) Podl. Obtained by Three Different Methods of Extraction. *Iran. J. Pharm. Res.* **2017**, *16*, 188-196.
- (2) Zheng, Z. L.; Badawy, T.; Henein, N.; Schihl, P.; Sattler, E. Formulation of Sasol Isomerized Paraffinic Kerosene Surrogate Fuel for Diesel Engine Application Using an Ignition Quality Tester. *J. Eng. Gas. Turbines Power-Trans. ASME* **2017**, *139*, 9.
- (3) Ghafghazi, S.; Zanjani, T. M.; Vosough, M.; Sabetkasaei, M. Interference-free Determination of Carbamazepine in Human Serum Using High Performance Liquid Chromatography: A Comprehensive Research with Three-way Calibration Methods. *Iran. J. Pharm. Res.* **2017**, *16*, 120-131.
- (4) Salek, N.; Shamsaei, M.; Maragheh, M. G.; Arani, S. S.; Samani, A. B. Comparative studies of extraction chromatography and electro-amalgamation separation to produce no-carrier added Lu-177 by Tehran research reactor. *Iran. J. Nucl. Med.* **2017**, *25*, 23-33.
- (5) Pastor-Belda, M.; Garrido, I.; Campillo, N.; Vinas, P.; Hellin, P.; Flores, P.; Fenoll, J. Combination of solvent extractants for dispersive liquid-liquid microextraction of fungicides from water and fruit samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* **2017**, *233*, 69-76.
- (6) Clifford, A.; Ata, M. S.; Zhitomirsky, I. Synthesis, liquid - Liquid extraction and deposition of hydroxyapatite nanorod composites. *Mater. Lett.* **2017**, *201*, 140-143.
- (7) Lemraski, E. G.; Sharafinia, S.; Alimohammadi, M. New Activated Carbon from Persian Mesquite Grain as an Excellent Adsorbent. *Phys. Chem. Res.* **2017**, *5*, 81-98.
- (8) Samadi, S.; Karimi, K.; Behnam, S. Simultaneous biosorption and bioethanol production from lead-contaminated media by *Mucor indicus*. *Biofuel Res. J.* **2017**, *4*, 545-550.
- (9) Cuscusa, M.; Rigoldi, A.; Artizzu, F.; Cammi, R.; Fornasiero, P.; Deplano, P.; Marchio, L.; Serpe, A. Ionic Couple-Driven Palladium Leaching by Organic Triiodide Solutions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4359-4370.
- (10) Maeda, M.; Narita, H.; Tokoro, C.; Tanaka, M.; Motokawa, R.; Shiwaku, H.; Yaita, T. Selective extraction of Pt(IV) over Fe(III) from HCl with an amide-containing tertiary amine compound. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *177*, 176-181.
- (11) Foguel, M. V.; Pedro, N. T. B.; Wong, A.; Khan, S.; Zanoni, M. V. B.; Sotomayor, M. D. T. Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective adsorption and quantification of Acid Green 16 textile dye in water samples. *Talanta* **2017**, *170*, 244-251.
- (12) Prabavathy, N.; Shalini, S.; Balasundaraprabhu, R.; Velauthapillai, D.; Prasanna, S.; Walke, P.; Muthukumarasamy, N. Effect of solvents in the extraction and stability of

anthocyanin from the petals of *Caesalpinia pulcherrima* for natural dye sensitized solar cell applications. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2017**, *28*, 9882-9892.

(13) Taleghani, H. G.; Ghoreyshi, A. A.; Najafpour, G. D. Lactic acid Production with in situ Extraction in Membrane Bioreactor. *Appl. Food Biotechnol.* **2017**, *4*, 27-34.

(14) Xiao, Z. C.; Zhang, Y. Y.; Chen, X.; Wang, Y. L.; Chen, W. F.; Xu, Q. P.; Li, P. M.; Ma, F. W. Extraction, identification, and antioxidant and anticancer tests of seven dihydrochalcones from *Malus* 'Red Splendor' fruit. *Food Chemistry* **2017**, *231*, 324-331.

(15) Rasti, H.; Parivar, K.; Baharara, J.; Iranshahi, M.; Namvar, F. Chitin from the Mollusc Chiton: Extraction, Characterization and Chitosan Preparation. *Iran. J. Pharm. Res.* **2017**, *16*, 366-379.

(16) Souri, E.; Ahmadi, F. S.; Tehrani, M. B.; Hosseini, M. M.; Vatan, S. F. Validated Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Buprenorphine and Naloxone in Pharmaceutical Dosage Forms. *Iran. J. Pharm. Res.* **2017**, *16*, 112-119.

(17) Karstens, T.; Kobs, K. Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 1871-1872.

(18) Daré-Doyen, S.; Doizi, D.; Guilbaud, P.; Djedaïni-Pilard, F.; Perly, B.; Millié, P. Dimerization of Xanthene Dyes in Water: Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13803-13812.

(19) Kubin, R. F.; Fletcher, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence* **1982**, *27*, 455-462.

(20) Magde, D.; Rojas, G. E.; Seybold, P. G. Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes. *Photochemistry and Photobiology* **1999**, *70*, 737-744.

(21) Amor, T. B.; Jori, G. Sunlight-activated insecticides: historical background and mechanisms of phototoxic activity. *Insect biochemistry and molecular biology* **2000**, *30*, 915-925.

(22) Pimprkar, G.; Fondren Jr, J.; Greer, D.; Heitz, J. Toxicity of xanthene dyes to larvae of *Culex pipiens* L. and *Aedes triseriatus* S. and predatory fish, *Gambusia affinis*. *Southwest Entomology* **1984**.

(23) Jones, C.; Ranganathan, S.; Hood, R. In *Tilte*1986; WILEY-LISS DIV JOHN WILEY & SONS INC 605 THIRD AVE, NEW YORK, NY 10158-0012.

(24) Nestmann, E. R.; Douglas, G. R.; Matula, T. I.; Grant, C. E.; Kowbel, D. J. Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in *Salmonella* and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells. *Cancer Research* **1979**, *39*, 4412-4417.

(25) Kim, H. N.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Kim, J. S.; Yoon, J. A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spirolactam ring-opening to sensing ions. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1465-1472.

- (26) Jennings, L. E.; Long, N. J. 'Two is better than one'-probes for dual-modality molecular imaging. *Chemical Communications* **2009**, 3511-3524.
- (27) Beija, M.; Afonso, C. A. M.; Martinho, J. M. G. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 2410-2433.
- (28) Han, J.; Burgess, K. Fluorescent Indicators for Intracellular pH. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2709-2728.
- (29) Visser, A. J. W. G.; Vos, K.; Van Hoek, A.; Santema, J. S. Time-resolved fluorescence depolarization of rhodamine B and (octadecyl)rhodamine B in triton X-100 micelles and aerosol OT reversed micelles. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 759-765.
- (30) A. M. J. van Zandvoort, M.; L. J. Vossen, D.; van Ginkel, G.; Torre, R.; Bartolini, P.; Ricci, M.; Thomas-Oates, J.; Zuilhof, H. Spectral characterization of fluorescent 5-iodoacetamidotetramethylrhodamine and its N-acetylcysteine derivative. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4571-4582.
- (31) Miljanić, S.; Cimerman, Z.; Frkanec, L.; Žinić, M. Lipophilic derivative of rhodamine 19: characterization and spectroscopic properties. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *468*, 13-25.
- (32) Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kholin, Y. V. Aggregation of Rhodamine B in Water. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2004**, *77*, 414-422.
- (33) Micheau, J. C.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K. Reversible aggregation, precipitation and re-dissolution of rhodamine 6G in aqueous sodium dodecyl sulfate. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2420-2425.
- (34) Antonov, L.; Gergov, G.; Petrov, V.; Kubista, M.; Nygren, J. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta* **1999**, *49*, 99-106.
- (35) Ghasemi, J.; Niazi, A.; Westman, G.; Kubista, M. Thermodynamic characterization of the dimerization equilibrium of an asymmetric dye by spectral titration and chemometric analysis. *Talanta* **2004**, *62*, 835-841.
- (36) Terdale, S.; Tantray, A. Spectroscopic study of the dimerization of rhodamine 6G in water and different organic solvents. *Journal of Molecular Liquids*.
- (37) Toptygin, D.; Packard, B. Z.; Brand, L. Resolution of absorption spectra of rhodamine 6G aggregates in aqueous solution using the law of mass action. *Chemical Physics Letters* **1997**, *277*, 430-435.
- (38) Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* **2001**, *77*, 247-255.

- (39) Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *209*, 172-184.
- (40) Namasivayam, C.; Muniasamy, N.; Gayatri, K.; Rani, M.; Ranganathan, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology* **1996**, *57*, 37-43.
- (41) Silva, F. C.; Lima, L. C. B.; Bezerra, R. D. S.; Osajima, J. A.; Filho, E. C. S.: *Use of Cellulosic Materials as Dye Adsorbents — A Prospective Study*, 2015.
- (42) Usher, K. M.; Simmons, C. R.; Keating, D. W.; Rossi, H. F. Determination of Niacinamide in Lotions and Creams Using Liquid–Liquid Extraction and High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92*, 907-910.
- (43) Hoogerstraete, T. V.; Onghena, B.; Binnemans, K. Homogeneous Liquid–Liquid Extraction of Metal Ions with a Functionalized Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 1659-1663.
- (44) Shah, V. H.; Pham, V.; Larsen, P.; Biswas, S.; Frank, T. Liquid–Liquid Extraction for Recovering Low Margin Chemicals: Thinking beyond the Partition Ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 1731-1739.
- (45) Behr, A.; Henze, G.; Schomäcker, R. Thermoregulated Liquid/Liquid Catalyst Separation and Recycling. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1485-1495.
- (46) Friberg, S. E. A review of: “AQUEOUS TWO-PHASE PARTITIONING: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications,” Boris Y. Zaslavsky, ed., Marcel Dekker, NY, 1995. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1995**, *16*, 393-394.
- (47) Martins, J. P.; Carvalho, C. d. P.; Silva, L. H. M. d.; Coimbra, J. S. d. R.; Silva, M. d. C. H. d.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A. Liquid–Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 238-241.
- (48) Banik, R. M.; Santhiagu, A.; Kanari, B.; Sabarinath, C.; Upadhyay, S. N. Technological aspects of extractive fermentation using aqueous two-phase systems. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2003**, *19*, 337-348.
- (49) Albertsson, P. Å.: *Partition of cell particles and macromolecules : seperation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes, and cells in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology*; Wiley: New York [etc.], 1986.
- (50) Beijerinck, M. Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke. *Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk* **1896**, *2*, 698-699.
- (51) Ostwald, W. Kolloid ZZ Polym. 1929, *47*, 258.[CAS] Colloid chemical reactions between sols of albumin substances and polymeric carbohydrates I Ostwald, Wo.; Hertel, RH. *Kolloid-Zeitschrift* **1929**, *47*, 258-268.

- (52) Ostwald, W.; Hertel, R. Kolloidchemische Reaktionen zwischen Solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten. II. *Colloid & Polymer Science* **1929**, *47*, 357-370.
- (53) Atefi, E.; Joshi, R.; Mann, J. A.; Tavana, H. Interfacial Tension Effect on Cell Partition in Aqueous Two-Phase Systems. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 21305-21314.
- (54) da Silva, L. H. M.; Loh, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova* **2006**, *29*, 1345.
- (55) Ryden, J.; Albertsson, P.-a. Interfacial tension of dextran—polyethylene glycol—water two—phase systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, *37*, 219-222.
- (56) Ascón-Cabrera, M. A.; Lebeault, J.-M. Interfacial area effects of a biphasic aqueous/organic system on growth kinetic of xenobiotic-degrading microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1995**, *43*, 1136-1141.
- (57) Zafarani-Moattar, M. T.; Nasiri, S. (Liquid + liquid) and (liquid + solid) equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly ethylene glycol di-methyl ether 2000 and di-sodium hydrogen phosphate. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 1071-1078.
- (58) Silva, L. H. M. d.; Loh, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova* **2006**, *29*, 1345-1351.
- (59) Diamond, A.; Hsu, J.: Aqueous two-phase systems for biomolecule separation. In *Bioseparation*; Springer, 1992; pp 89-135.
- (60) Oliveira, R. M. d. Equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos compostos por polietilenoglicol, sulfato de zinco, sulfato de cobre e citrato de sódio sob diferentes temperaturas. Magister Scientiae, Universidade Federal de Viçosa, 2006.
- (61) Santos, I. J. B.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M. Phase Diagram, Densities, and the Refractive Index of New Aqueous Two-Phase System Formed by PEO1500+Thiosulfate + H₂O at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 274-279.
- (62) Rodrigues, L. R.; Venâncio, A.; Teixeira, J. A. Partitioning and separation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin in polyethylene glycol/ammonium sulphate aqueous two-phase systems. *Biotechnology Letters* **2001**, *23*, 1893-1897.
- (63) Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. d. C. H.; da Silva, L. H. M.; Bonomo, R. C. F.; Minim, L. A. Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 7623-7629.
- (64) Spelzini, D.; Farruggia, B.; Picó, G. Features of the acid protease partition in aqueous two-phase systems of polyethylene glycol–phosphate: Chymosin and pepsin. *Journal of Chromatography B* **2005**, *821*, 60-66.

- (65) Hamzehzadeh, S.; Majouy, A.; Mokhtarani, B. Effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide as an additive on the formation of {polyethylene glycol + tri-potassium phosphate} aqueous biphasic systems: the role of polymer molecular weight. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *213*, 235-246.
- (66) Chakraborty, A.; Sen, K. Comparison of Salt Cations in the Design of Nonionic Surfactant Based Aqueous Biphasic Systems: Application in Polyphenol Separations. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 3710-3717.
- (67) Saravanan, S.; Rao, J. R.; Nair, B. U.; Ramasami, T. Aqueous two-phase poly(ethylene glycol)–poly(acrylic acid) system for protein partitioning: Influence of molecular weight, pH and temperature. *Process Biochemistry* **2008**, *43*, 905-911.
- (68) Chakraborty, A.; Sen, K. Impact of pH and temperature on phase diagrams of different aqueous biphasic systems. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1433*, 41-55.
- (69) Silvério, S. C.; Gracia, J.; Teixeira, J. A.; Macedo, E. A. Polyethylene glycol 8000+ citrate salts aqueous two-phase systems: Relative hydrophobicity of the equilibrium phases. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *407*, 298-303.
- (70) Santos, J. H. P. M.; e Silva, F. A.; Coutinho, J. A. P.; Ventura, S. P. M.; Pessoa Jr, A. Ionic liquids as a novel class of electrolytes in polymeric aqueous biphasic systems. *Process Biochemistry* **2015**, *50*, 661-668.
- (71) Willauer, H. D.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. Solute Partitioning in Aqueous Biphasic Systems Composed of Polyethylene Glycol and Salt: The Partitioning of Small Neutral Organic Species. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 1892-1904.
- (72) Miörner, H.; Albertsson, P.; Kronvall, G. Isoelectric points and surface hydrophobicity of Gram-positive cocci as determined by cross-partition and hydrophobic affinity partition in aqueous two-phase systems. *Infection and immunity* **1982**, *36*, 227-234.
- (73) Gündüz, U.; Korkmaz, K. Bovine serum albumin partitioning in an aqueous two-phase system: Effect of pH and sodium chloride concentration. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **2000**, *743*, 255-258.
- (74) Hachem, F.; Andrews, B. A.; Asenjo, J. A. Hydrophobic partitioning of proteins in aqueous two-phase systems. *Enzyme and Microbial Technology* **1996**, *19*, 507-517.
- (75) Albertsson, P.-Å.: Aqueous Biphasic Systems. Properties and Applications in Bioseparation. In *Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ions*; Rogers, R. D., Eiteman, M. A., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1995; pp 21-30.
- (76) Johansson, G. Comparison of two aqueous biphasic systems used for the partition of biological material. *Journal of Chromatography A* **1978**, *150*, 63-71.
- (77) Poonsin, T.; Simpson, B. K.; Benjakul, S.; Visessanguan, W.; Klomklao, S. Albacore Tuna (*Thunnus alalunga*) Spleen Trypsin Partitioning in Aqueous Two-Phase

System and Its Hydrolytic Pattern on Pacific White Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) Shells. *International Journal of Food Properties* **2016**, null-null.

(78) Tinoco-Valencia, R.; Serrano-Carreón, L.; Martínez-Morales, F.; Trejo-Hernández, M. R.; Rito-Palomares, M. Pleurotus ostreatus laccase recovery from residual compost using aqueous two-phase systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol* **2016**.

(79) Grilo, A. L.; Raquel Aires-Barros, M.; Azevedo, A. M. Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation & Purification Reviews* **2016**, *45*, 68-80.

CAPÍTULO 2:

Termodinâmica de partição dos corantes rodamina B e rodamina 6G em sistemas aquosos bifásicos.

RESUMO

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) provaram ser um sistema líquido-líquido eficiente para extração, purificação e a concentração de espécies químicas de forma ambientalmente segura. Entretanto a termodinâmica de partição de solutos nesses sistemas ainda não foi completamente compreendida. Uma abordagem estratégica para estudar as forças motrizes que determinam esse processo é o uso de compostos de estruturas químicas similares. A termodinâmica de partição foi obtida para dois corantes de xanteno, Rodamina B (RB) e Rodamina 6G (R6G) nos SABs: PEO1500/MgSO₄/H₂O, PEO10000/MgSO₄/H₂O, PEO1500/Na₂SO₄/H₂O e PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O. Os parâmetros de termodinâmica de transferência tais como o coeficiente de partição (K), a variação de energia livre de Gibbs de transferência padrão ($\Delta_{tr}G^\theta$), variação da entalpia de transferência padrão ($\Delta_{tr}H^\theta$) e variação da entropia de transferência padrão ($T\Delta_{tr}S^\theta$), assim como a dependência destes parâmetros em relação a estrutura do corante e do comprimento da linha de amarração (TLL) foram avaliadas. Em todos os SABs, os valores de K foram maiores que a unidade, com seus valores máximos em 6137,71 e 12359,62 para RB e R6G e os valores de $\Delta_{tr}G^\theta$ compreendidos entre $-21,62 \pm 0,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-23,35 \pm 0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. A natureza do cátion/ânion, equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico da fase superior e massa molar do polímero influenciaram os parâmetros de transferência determinados. O processo de transferência para o SAB formado por PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O foi dirigido entalpicamente, $-29,19 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H^\theta < -83,073 \text{ kJ mol}^{-1}$ enquanto que o SAB formado por PEO1500/MgSO₄/H₂O foi dirigido entropicamente, $33,72 \text{ kJ mol}^{-1} < T\Delta_{tr}S^\theta < 12,16 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para os sistemas PEO10000/MgSO₄/H₂O e PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, ocorre uma compensação entre os domínios entrópico e entalpico.

ABSTRACT

Aqueous two-phase system (ATPS) has proven to be an efficient liquid-liquid system for extraction, purification and concentration of chemical species in an environmentally safe manner. However the solubility and partitioning thermodynamics in these systems has not yet been fully understood. A strategic approach to study the driving forces that determine this process is the use of compounds of similar chemical structures. Partition thermodynamics was examined for two xanthene dyes, Rhodamine B (RB) and Rhodamine 6G (R6G), in ATPS: PEO1500/MgSO₄/H₂O, PEO10000/MgSO₄/H₂O, PEO1500/Na₂SO₄/H₂O and PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O. The transfer coefficient parameters such as the partition coefficient (K), the standard transfer Gibbs free energy variation ($\Delta_{tr}G^\theta$), variation of the standard transfer enthalpy ($\Delta_{tr}H^\theta$) and entropy ($T\Delta_{tr}S^\theta$), as well as the dependence of these parameters on the structure of the dye and the length of the tie line (TLL) were evaluated. In all ATPS, K values were higher than unity, with their maximum values at 6137.71 and 12359.62 for RB and R6G and values of $\Delta_{tr}G^\theta$ of -21.62 ± 0.17 kJ mol⁻¹ and -23.35 ± 0.15 kJ mol⁻¹, respectively. The nature of the cation /anion, hydrophobic/hydrophilic balance of the upper phase and molar mass of the polymer affected the given transfer parameters. The transfer process to the ATPS formed by PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O was enthalpically driven, with -29.19 kJ mol⁻¹ < $\Delta_{tr}H^\theta$ < -83.073 kJ mol⁻¹ while the ATPS formed by PEO1500/MgSO₄/H₂O was entropically driven, with 33.72 kJ mol⁻¹ < $T\Delta_{tr}S^\theta$ < 12.16 kJ mol⁻¹. For the PEO10000/MgSO₄/H₂O and PEO1500/Na₂SO₄/H₂O systems, compensation occurs between entropic and entalpic domains.

1 INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias ditas cromóforas ou que possuem um grupo cromóforo que é a parte ou conjunto de átomos de uma molécula responsável por sua cor; sendo geralmente moléculas orgânicas formadas por anéis de benzeno e aplicados em muitas áreas como na indústria alimentícia, na produção de tintas plásticas e têxteis, na citologia para revelação de biomoléculas de células e tecidos, como corantes lasers, como padrão de fluorescência e em outras tantas aplicações¹⁻⁴. Os corantes podem ser classificados como naturais ou artificiais, aniônicos ou catiônicos, ou mesmo neutros, mas geralmente possuem carga positiva. Dentro dessa classe os corantes xantenos são usados em lasers e como moléculas de prova em diversas aplicações biológicas, principalmente por causa da sua alta eficiência quântica, pequena dependência de fatores ambientais, e suas características fluorescentes não se alteram ao longo de várias horas se sua solução aquosa for continuamente agitada^{5,6}. A agregação é uma das características de corantes em solução⁷⁻⁸, alterando a sua cor e propriedades fotofísicas, portanto, sendo de especial interesse.

Devido à estas aplicações estratégicas destes corantes xantenos existe uma grande necessidade de desenvolver técnicas de extração e purificação eficientes e economicamente viáveis que permitam atingir grau de pureza e rendimento de recuperação mantendo as propriedades intactas desse tipo de materiais. Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) são sistemas que contem fases líquidas em equilíbrio termodinâmico e são formados pela a mistura de soluções aquosas de polímero e eletrólito, em condições específicas de pressão e temperatura. Os SABs surgem como uma alternativa para a extração, purificação e pré-concentração de materiais biológicos, orgânicos e inorgânicos: como proteínas, células, fármacos, metais, corantes dentre outros^{7,9-14}. Existem trabalhos na literatura que tratam da partição de corantes em SAB, porém existem poucos trabalhos relatando as propriedades termodinâmicas do processo de partição^{15,16}. Neste trabalho foi realizado um estudo termodinâmico para obter informações sobre as forças motrizes que determinam o processo de partição da Rodamina B (RB) e Rodamina 6G (R6G), sendo estes corantes os mais utilizados dentre a classe dos xantenos e apresentam propriedades fotofísicas especiais que conferem vastas aplicações crescentes em química e física principalmente. As estruturas químicas destes corantes (Figura1) são muito parecidas, mudando apenas alguns grupos

químicos, permitindo seu uso como sondas moleculares, das diferentes interações intermoleculares responsáveis pelo processo de transferência de solutos em SABs

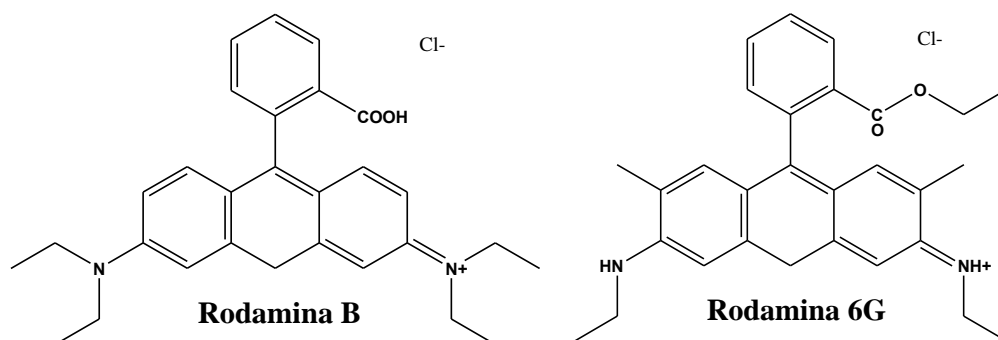


Figura 1. Estruturas químicas dos corantes xantenos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A O poli (óxido de etileno) (PEO), com uma massa molar de 1500 g mol^{-1} , foi adquirido da Synth (Brasil), enquanto PEO com massa molar de 10000 g mol^{-1} e 35000 g mol^{-1} foi adquirido da Aldrich (EUA). Os sais inorgânicos de sulfato de sódio (Na_2SO_4 , 99,0%), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de lítio (Li_2SO_4 , 99,0%) e os sais orgânicos tartarato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99,5%) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99,0%), foram todos comprados da Vetec (Brasil). Os corantes RB e R6G (pureza > 99%) foram adquiridos da Aldrich (EUA). Todos os produtos químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. Foi utilizada água deionizada em todos os experimentos.

2.2 Preparação dos SABs e determinação dos coeficientes de partição do corantes xantenos

As composições das misturas ternárias dos SABs: PEO1500/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, PEO1500/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$, PEO1500/ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$, PEO10000/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, PEO35000/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, PPO400/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, L35/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, foram obtidos a partir de diagramas de fase encontrados na literatura¹⁷⁻¹⁹. Após a mistura dos componentes, os tubos foram

deixados em repouso a 298,15 K por um tempo mínimo de 36 h em um banho termostático, (Microquímica MQBTC 99-20), de incerteza de $\pm 0,1$ K. Quando sistema atingiu o equilíbrio, as fases foram coletadas separadamente para a montagem de um tubo de vidro composto 1,0 g de fase superior e 12,0 g de fase inferior para as experiências de partição. Neste recipiente foram adicionados 130 μ l de solução de corante de concentração 7.50×10^{-3} mol kg^{-1} gerando após a mistura nos SABs uma concentração global de $7,50 \times 10^{-5}$ mol kg^{-1} . Este sistema foi preparado em duplicata e mais um sem adição de corante atuando como branco. Os recipientes foram agitados manualmente com duração de dois minutos e, novamente, foram levados para o banho termostático a 298,15 K por um tempo mínimo de 24 h, dependendo dos sistemas.

Pequenas alíquotas das fases foram coletadas através de seringas e, se necessário, diluídas com água deionizada para análise espectrofotométrica. Foi utilizado um espectrofotômetro de feixe duplo, modelo Shimadzu UV-2550. Os valores máximos de absorvância foram obtidos para os corantes em comprimentos de onda $\lambda = 554$ nm para RB e $\lambda = 527$ nm para R6G.

O coeficiente de partição (K) é determinado pela relação de concentração do analito em cada fase no SAB. Ao realizar uma análise através da lei Lambert-Beer, onde a absorvância do analito a um determinado comprimento de onda é diretamente proporcional à sua concentração, podemos então determinar este parâmetro pela seguinte equação:

$$K = \frac{Abs_{Max}^{FS} \cdot Fd^{FS}}{Abs_{Max}^{FI} \cdot Fd^{FI}} \quad (1)$$

Onde Abs_{Max}^{FS} e Abs_{Max}^{FI} representam a absorvância máxima ao comprimento de onda específico de cada corante nas fases superior e inferior respectivamente, Fd^{FS} e Fd^{FI} representam o fator de diluição das alíquotas de fase superior e inferior, respectivamente.

O coeficiente de partição também foi estudado no SAB em função do comprimento da linha de amarração, CLA, que é determinada pela seguinte equação:

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

Onde C_P^{FS} e C_P^{FI} representam a concentração do polímero nas fases superior e inferior, respectivamente, C_S^{FS} e C_S^{FI} representam a concentração do sal nas fases superior e inferior, respectivamente. CLA é um importante parâmetro termodinâmico que expressa uma diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases a uma pressão e temperatura constantes²⁰.

2.3 Parâmetros termodinâmicos de transferência

2.3.1 Variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência $\Delta_{tr}G^\theta$

A energia livre de Gibbs padrão de transferência dos corantes em regime de diluição infinita ($\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty}$) para cada SAB foi determinada através da equação 3:

$$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty} = -RT \ln K^{\theta,\infty} \quad (3)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e $K^{\theta,\infty}$ é o coeficiente de partição dos corantes em regime de diluição infinita.

2.3.2 Variação da entalpia de transferência ($\Delta_{tr}H^\theta$)

Os valores de entalpia de transferência foram determinados por calorimetria de titulação isotérmica (ITC) CSC-4200 (Science Corp. Calorímetro), utilizando o seguinte procedimento; Valores de variação de entalpia de diluição dos corantes ($\Delta_{dil}H_{COR}^\theta$) na fase superior ou inferior foram medidas para cada CLA. As energias associadas aos processos de diluição foram determinadas preenchendo as células de referência e de amostra com 1,8 mL de uma das fases e a titulação de soluções concentradas de corantes através de dezesseis injeções consecutivas de 15 μ L. O fluxo de energia registrado durante todo o processo foi registrado como uma curva de potência versus tempo, que foi integrada para obter a variação de entalpia de cada processo de diluição. Para desconto da energia associada aos efeitos de fricção, o mesmo experimento foi realizado na ausência de corantes. Utilizou-se uma seringa Hamilton hermética a gás (250 μ L) controlada por um motor injetor e um agitador tipo hélice com rotação de 300 rpm.

Ao plotar uma curva de variação de entalpia de diluição dos corantes na fase superior ou inferior em função da concentração do corante, a função associada a curva ($\Delta_{dil}H_{COR}^{\theta} \times [COR]$) foi extrapolada para a $[COR]$ tendendo à zero. Então, foi possível obter a variação de entalpia de diluição em regime de diluição infinita ($\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$) para cada corante em cada uma das fases do SAB.

Assim a variação de entalpia padrão de transferência foi determinada pela seguinte equação:

$$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty} = \Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS} - \Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI} \quad (4)$$

Sendo $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI}$ são a variação de entalpia de diluição padrão de corante em condições de diluição infinita nas fases superior e inferior, respectivamente, e $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ é a variação de entalpia de transferência padrão de corante em regime de diluição infinita.

2.3.3 Variação de entropia padrão de transferência ($\Delta_{tr}S^{\theta}$)

A variação de entropia associada ao processo de transferência em regime de diluição infinita dos corantes ($T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$) foram calculados por subtração a partir de uma equação clássica da termodinâmica:

$$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty} = \Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty} - T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty} \quad (6)$$

Com os valores conhecidos de $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty}$ e $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ determina-se $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$.

2.4 Análise de espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fluorescência da RB e R6G nas soluções investigadas foram obtidos num Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse (Agilent Technologies, EUA). As fendas selecionadas foram 2,5 nm para excitação e 2,5 nm para emissão, a fotomultiplicadora manteve-se em 650 v, para emissão e os espectros foram adquiridos no intervalo de 500 a 700 nm a um comprimento de onda de excitação de 540 nm. Todos os espectros foram medidos a 298,15 K utilizando células de quartzo de 10 mm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da concentração do corante no coeficiente de partição

Devido a forte interação entre os anéis de benzeno pertencentes às estruturas químicas de duas moléculas de RB ou R6G, a formação de agregados moleculares com estes corantes torna-se muito frequente²¹⁻²⁵. A extensão do processo de formação destes agregados dependem de diversos fatores tais como: concentração do corante, propriedades químicas do solvente, temperatura, entre outras²⁶⁻³¹. Portanto, é muito importante determinar a relação entre o coeficiente de partição dos corantes e sua concentração total no SABs estudados neste trabalho. Se o valor de K muda com o aumento da concentração de corantes, diferentes espécies químicas são transferidas entre as duas fases do SAB. No entanto, se o valor de K for independente da concentração do corante, pode-se concluir que apenas um composto químico é transferido. A Figura 2 mostra o coeficiente de partição dos corantes RB e R6G em função de sua concentração total em mol kg⁻¹ na primeira CLA do SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O a 298,15 K.

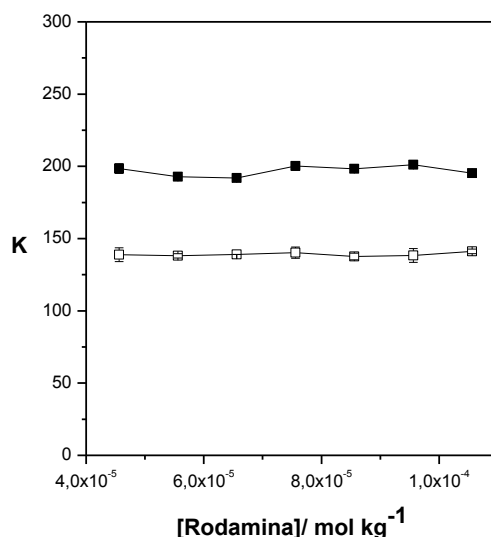


Figura 2. Valores de K em função da concentração de RB (□) e R6G (■) para 1^o CLA de SAB formado por: PEO1500/Na₂SO₄/H₂O a 298,15 K

Na faixa de concentração de corantes de 4,50x10⁻⁵ a 1,05x10⁻⁴ mol kg⁻¹, os valores de K de R6G e RB variam entre 192 a 201 (média de 196,8 ± 3,6) e 138 a 141

(média de $139,0 \pm 1,3$), respectivamente. Estes resultados mostraram que os valores de K são independentes da concentração dos corantes pelo menos na faixa de concentração estudada de R6G e RB, sugerindo que apenas uma espécie química está sendo particionada no SAB. Com base nos dados apresentados, para experimentos posteriores uma concentração de $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ foi fixada para os dois corantes estudados, visto que a partir dessa concentração as intensidades obtidas nos espectros UV vis se mostraram mais representativas e reprodutíveis.

3.2 Comportamento de partição dos corantes xantenos

A distribuição de soluto entre as fases de um SAB é determinada por um equilíbrio delicado entre diferentes interações intermoleculares (van der Waals, eletrostática, ligação de hidrogênio, hidrofóbicos, etc.). Em $[\text{RB}] = [\text{R6G}] = 7,50 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, a distribuição do corante em todos os SABs estudados neste trabalho foi muito desigual, com alta concentração de corantes na fase rica em polímero. Para entender as interações que conduzem a partição dos corantes xantenos nos SABs, examinamos a relação entre os valores K de RB ou R6G em função das composições de fase dos SABs (CLA, equação 2). A Figura 3 mostra os valores K de RB e R6G em função do CLA do SAB PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 298,15 K.

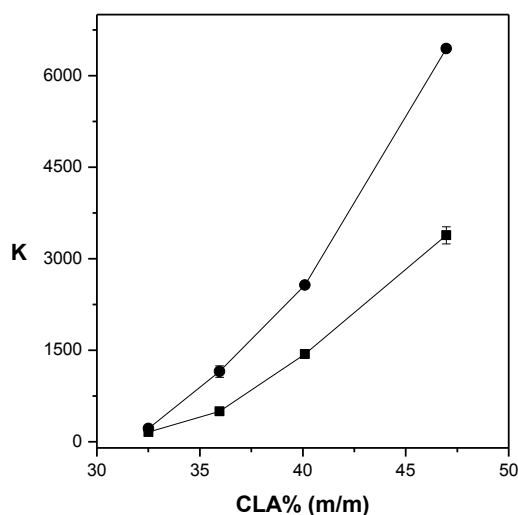


Figura 3. Valores de K de RB(■) e R6G(●) em função da CLA em SAB PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, a 298,15 K

Os valores de K de RB variaram entre $(159,89 \pm 0,92)$ e $(3383,34 \pm 140,15)$, enquanto que para R6G variaram entre $(219,51 \pm 5,39)$ e $(6444,43 \pm 120,18)$ para as magnitudes do CLA variando entre 32,51 e 46,97 % (m/m); mostrando que os corantes se concentraram intensamente na fase superior do SAB. Além disso, o aumento no CLA causou um incremento exponencial no processo de transferência de corantes da fase inferior para a fase superior do SAB, sugerindo assim uma interação favorável entre as moléculas de corante e as macromoléculas do polímero.

3.3 Parâmetros termodinâmicos de transferência

A partição dos corantes diminui a energia livre de Gibbs dos sistemas bifásicos, e essa diminuição em um estado padrão pode ser calculada aplicando a Equação 3; que para o caso particular do corante RB, é, $\Delta_{tr}G_{RB}^{\theta} = -RT \ln K_{RB}$.

Para entender melhor os processos de transferência de RB e R6G, as contribuições da variação de entalpia padrão de transferência $\Delta_{tr}H^{\theta}$ e a variação de entropia padrão de transferência $T\Delta_{tr}S^{\theta}$ para o potencial termodinâmico $\Delta_{tr}G^{\theta}$ devem ser determinados. Propôs-se uma nova metodologia para determinar esses parâmetros.

Uma vez que não existem estudos termodinâmicos experimentais descrevendo as forças motrizes para a distribuição de corantes xanteno em SABs, é muito importante e estratégico avaliar esses parâmetros. O potencial termodinâmico para a transferência de corantes xanteno é a energia livre de Gibbs padrão de transferência, $\Delta_{tr}G^{\theta}$, que é calculada pela equação 7:

$$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta} = -RT \ln K_{COR} = -RT \ln \frac{[COR]^{FS} \cdot \gamma_{COR}^{FS}}{[COR]^{FI} \cdot \gamma_{COR}^{FI}} \quad (7)$$

Onde R é a constante de gás ideal, T é a temperatura do sistema, [COR] e γ_{COR}^{∞} são a concentração de corante e o coeficiente de atividade, do corante, respectivamente. Os índices FS e FI referem-se às fases superior e inferior, respectivamente.

Apesar do fato da equação 7 ser termodinamicamente rigorosa, é de uso limitado, principalmente porque, em geral, não é uma tarefa fácil determinar os coeficientes de atividade e sua dependência da concentração do soluto. No entanto, podemos escolher um estado termodinâmico onde γ_{COR} não afeta $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$. Esta condição deve ser tal que o soluto nesta condição interaja apenas com as moléculas

solventes, isto é, apenas com componentes do SAB. Este estado de referência é aquele em que a concentração de soluto é infinitamente diluída, caso em que $\gamma_{COR} = 1$. Com esta suposição, a Equação 8 é obtida:

$$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta} = -RT \ln \left(\lim_{[RB] \rightarrow 0} \frac{[COR]^{FS}}{[COR]^{FI}} \right) = -RT \ln K_{COR}^{\theta} \quad (8)$$

Onde $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$ é a variação de energia livre de Gibbs padrão de transferência do soluto em regime de diluição infinita e K_{COR}^{θ} é o coeficiente de partição obtido neste mesmo estado de grande diluição, caso em que a equação 9 é satisfeita.

$$\lim_{[COR] \rightarrow 0} \gamma_{COR}^{FS} = \lim_{[COR] \rightarrow 0} \gamma_{COR}^{FI} = 1 \quad (9)$$

Para obter K_{COR}^{θ} , os valores de K_{COR} são plotados em função de [COR] e extrapolados para [COR] igual à zero. Com a aplicação da Equação 8, $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$ pode ser determinado, o que representa a variação de energia livre de Gibbs do sistema quando um mol de corante é transferido da fase inferior para a fase superior considerando que ambas as fases têm volumes infinitos. Os resultados de $\Delta_{tr}G^{\theta}$ em função do CLA para o SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O são mostrados na Figura 4.

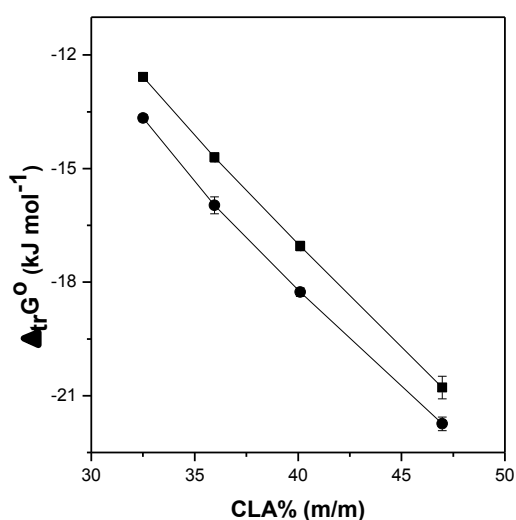


Figura 4. Valores de $\Delta_{tr}G^{\theta}$ de RB(■) e R6G(●) em função da CLA em SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, a 298,15 K

Os valores $\Delta_{tr}G^\theta$ para transferência de RB e R6G no SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O diminuíram com o aumento do CLA, variando de (-12,58 ± 0,11) a (-20,78 ± 0,28) kJ mol⁻¹ para RB e (-13,66 ± 0,09) a (-21,74 ± 0,18) kJ mol⁻¹ para R6G. Os valores negativos de $\Delta_{tr}G^\theta$ indicam uma interação mais favorável entre as moléculas de corante e os componentes da fase rica em polímero do SAB do que as interações entre as moléculas de corante e os componentes da fase rica em sal. Uma vez que a principal diferença entre a composição da fase superior e inferior é quantidade de polímero e de sal, provavelmente esta partição de corante para a fase superior é devido a interações específicas entre as moléculas de corante e os segmentos EO do polímero.

Como já é sabido, para entender melhor os processos moleculares que ocorrem dentro dos sistemas, é necessário determinar as componentes de $\Delta_{tr}G_{COR}^\theta$, ou seja, $\Delta_{tr}H_{COR}^\theta$ e $\Delta_{tr}S_{COR}^\theta$. Para determinar a variação de entalpia padrão associada ao processo de transferência quando um mol de corante se transfere de um volume infinito de fase inferior para um volume infinito de fase superior, a Equação 10 foi aplicada. Neste processo de transferência, a molécula de corante interage apenas com os componentes das fases.

$$\Delta_{tr}H_{COR}^\theta = \Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS} - \Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI} \quad (10)$$

Os termos $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI}$ se referem aos valores de variação de entalpia associado ao processo de diluição do corante em regime de diluição infinita (na fase superior e na fase inferior, respectivamente). Estes parâmetros são determinados através de gráficos de variação de entalpia de diluição em função da concentração dos corantes quando a função $\Delta_{dil}H_{COR}^\theta \times [COR]$ é extrapolada para $[COR] = 0$ (Figura 5).

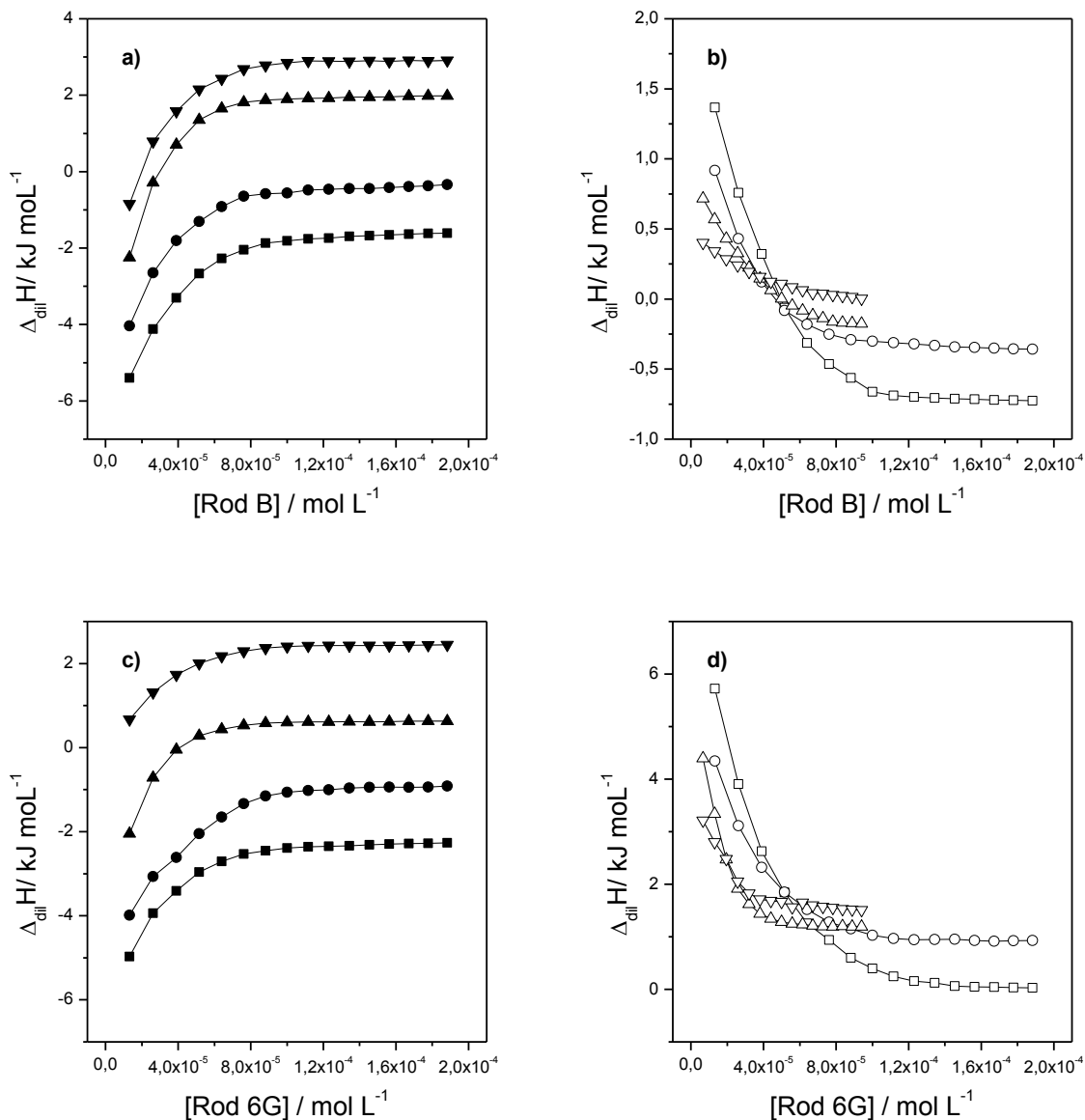


Figura 5. Valores de $\Delta_{dil}H$ dos corantes RB (a/b) e R6G (c/d), em fase superior (a/c) e fase inferior (b/d) para o SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O: (■/□) 1°CLA, (●/○) 2°CLA, (▲/△) 3°CLA, (▼/▽) 4°CLA, em pH6 a 298.15 K.

Os termos $\Delta_{dil}H_{COR}^{FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR}^{FI}$ expressam as seguintes interações: $\Delta H_{COR-COR}^{FS}$, $\Delta H_{COR-H_2O}^{FS}$, $\Delta H_{COR-SAL}^{FS}$, $\Delta H_{COR-POL}^{FS}$; referentes a fase superior e $\Delta H_{COR-COR}^{FI}$, $\Delta H_{COR-H_2O}^{FI}$, $\Delta H_{COR-SAL}^{FI}$, $\Delta H_{COR-POL}^{FI}$; referentes a fase inferior. De forma simplificada $\Delta_{dil}H_{COR}^{FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR}^{FI}$ representam $\Delta_{dil}H_{COR-COR}^{FS} + \Delta_{dil}H_{COR-FASE}^{FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR-COR}^{FI} + \Delta_{dil}H_{COR-FASE}^{FI}$, respectivamente. Em regime de diluição infinita podemos desprezar a contribuição $\Delta_{dil}H_{COR-COR}^{FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR-COR}^{FI}$, portanto o termo $\Delta_{dil}H_{COR}^{FS}$ torna-se $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FS} = \Delta_{dil}H_{COR-FASE}^{FS}$ e $\Delta_{dil}H_{COR}^{FI}$ torna-se $\Delta_{dil}H_{COR}^{\infty,FI} = \Delta_{dil}H_{COR-FASE}^{FI}$.

A variação de entropia de transferência padrão em regime de diluição infinita $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$ do processo de transferência pode ser calculada através da Equação 11.

$$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta} = \Delta_{tr}H_{COR}^{\theta} - \Delta_{tr}G_{COR}^{\theta} \quad (11)$$

A partir destas deduções teóricas ao processo de partição dos corantes xanteno, obtivemos todos os parâmetros termodinâmicos para a transferência de RB e R6G no SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, em função do CLA a 298,15 K (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O a 298,15 K.

CLA %(m/m)	RODAMINA B			RODAMINA 6G		
	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$
32,51	-12,57 ± 0,11	-9,26 ± 0,12	3,31 ± 0,12	-13,66 ± 0,09	-14,28 ± 0,32	-0,62 ± 0,21
35,96	-15,40 ± 0,12	-7,40 ± 0,05	8,00 ± 0,09	-15,97 ± 0,22	-10,85 ± 0,21	5,12 ± 0,21
40,10	-18,49 ± 0,13	-5,62 ± 0,24	12,86 ± 0,18	-18,36 ± 0,11	-7,10 ± 0,16	11,25 ± 0,13
46,97	-20,78 ± 0,28	-2,78 ± 0,01	17,99 ± 0,13	-21,74 ± 0,18	-2,08 ± 0,01	19,65 ± 0,09

Os valores de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ variaram de (-9,26 ± 0,12) a (-2,78 ± 0,01) kJ mol⁻¹ para RB e de (-14,28 ± 0,32) a (-2,08 ± 0,01) kJ mol⁻¹ para R6G, mostrando que a transferência dos corantes da fase inferior para a fase superior é um processo exotérmico. O $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ pode ser considerado como uma combinação de quatro tipos de interações, conforme expressado pela Equação 12.

$$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty} = \Delta_{int}H_{COR-FS}^{\infty} + \Delta_{int}H_{FI-FI}^{\infty} + \Delta_{int}H_{FS-FS}^{\infty} + \Delta_{int}H_{COR-FI}^{\infty} \quad (12)$$

Onde $\Delta_{int}H_{COR-FI}^{\infty}$ é a energia gasta para romper as interações das moléculas de corante e os componentes da fase inferior; $\Delta_{int}H_{FI-FI}^{\infty}$ é a energia liberada quando os componentes da fase inferior interagem após deixar a camada de solvatação das moléculas de corante; $\Delta_{int}H_{FS-FS}^{\infty}$ é a energia necessária para romper as interações entre os componentes da fase superior para alocar moléculas de corante; $\Delta_{int}H_{COR-FS}^{\infty}$ é a energia liberada devido à formação das novas interações entre as moléculas de corante e os componentes da fase superior. Como $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ foi negativo, pode-se concluir que:

$$|\Delta_{int}H_{FI-FI}^{\infty} + \Delta_{int}H_{COR-FS}^{\infty}| > |\Delta_{int}H_{COR-FI}^{\infty} + \Delta_{int}H_{FS-FS}^{\infty}| \quad (13)$$

À medida que os valores de CLA aumentam, o número de interações de polímero-corante e sal-corante aumentam, e, embora a diferença $|\Delta_{int}H_{FI-FI}^{\infty} + \Delta_{int}H_{COR-FS}^{\infty}| > |\Delta_{int}H_{COR-FI}^{\infty} + \Delta_{int}H_{FS-FS}^{\infty}|$ devesse tornar-se maior, o valor de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta, \infty}$ ficou menos negativo. Esta contribuição entálpica aos valores de K pode ser descrita por um modelo desenvolvido por Johansson et al.¹⁶ (Equação 14), onde os efeitos entálpicos no K podem ser representados como:

$$\ln K_{COR} = -\frac{M_{COR}}{RT} \left[\sum_{a=1}^3 (\Phi_a^{FS} - \Phi_a^{FI}) w_{aCOR} + \sum_{a=1}^2 \sum_{b=2}^3 (\Phi_a^{FS} \Phi_b^{FS} - \Phi_a^{FI} \Phi_b^{FI}) w_{ab} \right] \quad (14)$$

Onde Φ_a^{FS} e Φ_a^{FI} são as frações volumétricas do componente “a” nas fases superior e inferior respectivamente (sendo a = água ou polímero ou sal). M_{COR} é a massa molar do corante, w_{aCOR} e w_{ab} são as energias dos pares de potencial efetivo a-COR e a-b. Essas energias podem ser definidas pela Equação 15.

$$W_{ab} = Z(\varepsilon_{ab} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb})) \quad (15)$$

Onde Z é o número de moléculas vizinhas que interagem com o componente a, ε_{ab} representa a energia de interação envolvida na formação do par potencial, e ε_{aa} e ε_{bb} representam as energias resultantes da ruptura das interações a-a e b-b, respectivamente.

Com base na equação 14, as interações entálpicas afetam o comportamento de partição através de dois termos, sendo o primeiro $\sum_{a=1}^3 (\Phi_a^{FS} - \Phi_a^{FI}) w_{aCOR}$, que representa a energia absorvida ou liberada na transferência de corantes da fase inferior para a fase superior devido a interações de moléculas dos corantes com os componentes formadores de ambas as fases do SAB. Assim um valor de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta, \infty}$ negativo refere-se a uma interação específica entre moléculas do corante e segmentos EO do polímero ($w_{EO-COR} < 0$) para tornar o termo $\sum_{a=1}^3 (\Phi_a^{FS} - \Phi_a^{FI}) w_{aCOR}$ negativo. O segundo termo, $\sum_{a=1}^2 \sum_{b=2}^3 (\Phi_a^{FS} \Phi_b^{FS} - \Phi_a^{FI} \Phi_b^{FI}) w_{ab}$, é o equilíbrio energético causado pelo rompimento da cavidade existente na fase inferior devido ao movimento do corante da fase inferior para a fase superior e à formação de uma nova cavidade na fase superior

para acomodar a molécula de corante transferido. O arranjo da equação 15 resulta na Equação 16:

$$\ln K_{COR} = -\frac{M_{COR}}{RT} [(W_{FS-COR} - E_{FS}) - (W_{FI-COR} - E_{FI})] \quad (16)$$

Onde W_{FS-COR} representa a energia liberada devido às novas interações intermoleculares formadas entre moléculas de corante e os componentes da fase superior, E_{FS} é a energia necessária para quebrar as interações intermoleculares entre os componentes da fase superior para obter cavidades nesta fase e acomodar moléculas de corante. Por outro lado, W_{FI-COR} representa a energia necessária para quebrar interações intermoleculares entre o corante com os componentes da fase inferior e E_{FI} é a energia liberada associada ao processo de formação de novas interações intermoleculares entre os componentes da fase inferior. Então, pode-se concluir que a transferência dos corantes ocorre por meio de um processo molecular que libera energia. Os valores negativos de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ significam que $|W_{FS-COR} + E_{FI}| > |W_{FI-COR} + E_{FS}|$, isto é, os processos moleculares que liberam energia devem ser mais intensos que os que absorvem energia.

Os processos de transferência de RB e R6G para os valores de CLA examinados no SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O ocorrem com aumento da entropia do sistema (Tabela 1), embora a partição do corante parte de uma fase com entropia configuracional (S_{conf}) mais alta (fase inferior) a uma com um número menor (fase superior), o que acarretaria em um valor de $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ negativo e isto não ocorre. Para $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ obter valor positivo só pode indicar que o fenômeno é regido também por outro tipo de entropia aqui descrita como entropia de monomerização (S_{Mon}); este sistema é caracterizado por possuir uma população de dímeros na fase inferior, Figura 6, quando transferidos para a fase superior ocorre o rompimento dessa interação monômero-monômero o que gera um aumento acentuado da entropia resultante da fase superior. O aumento desse fator com o CLA indica que o ânion SO₄²⁻ (sulfato) se comporta como intensificador na formação de dímeros na fase inferior, portanto sendo transferidas mais moléculas neste estado e por consequência contribuindo para o fator S_{Mon} da fase superior.

A formação de dímeros e agregados superiores age para atenuar a fluorescência, reduzindo a emissão e o rendimento quântico. A reabsorção e re-emissão de energia

entre as moléculas por mecanismos colisionais reduzem a emissão de fluorescência e a mudança de pico observada nos espectros de fluorescência é uma consequência desse processo^{32,33}. Para verificar a existência de monómeros e/ou dímeros na concentração de corantes estudada no experimento de partição, mediu-se a intensidade máxima de fluorescência de RB e R6G em função de sua concentração na fase superior e inferior para dois SABs, conforme mostrado na Figura 6.

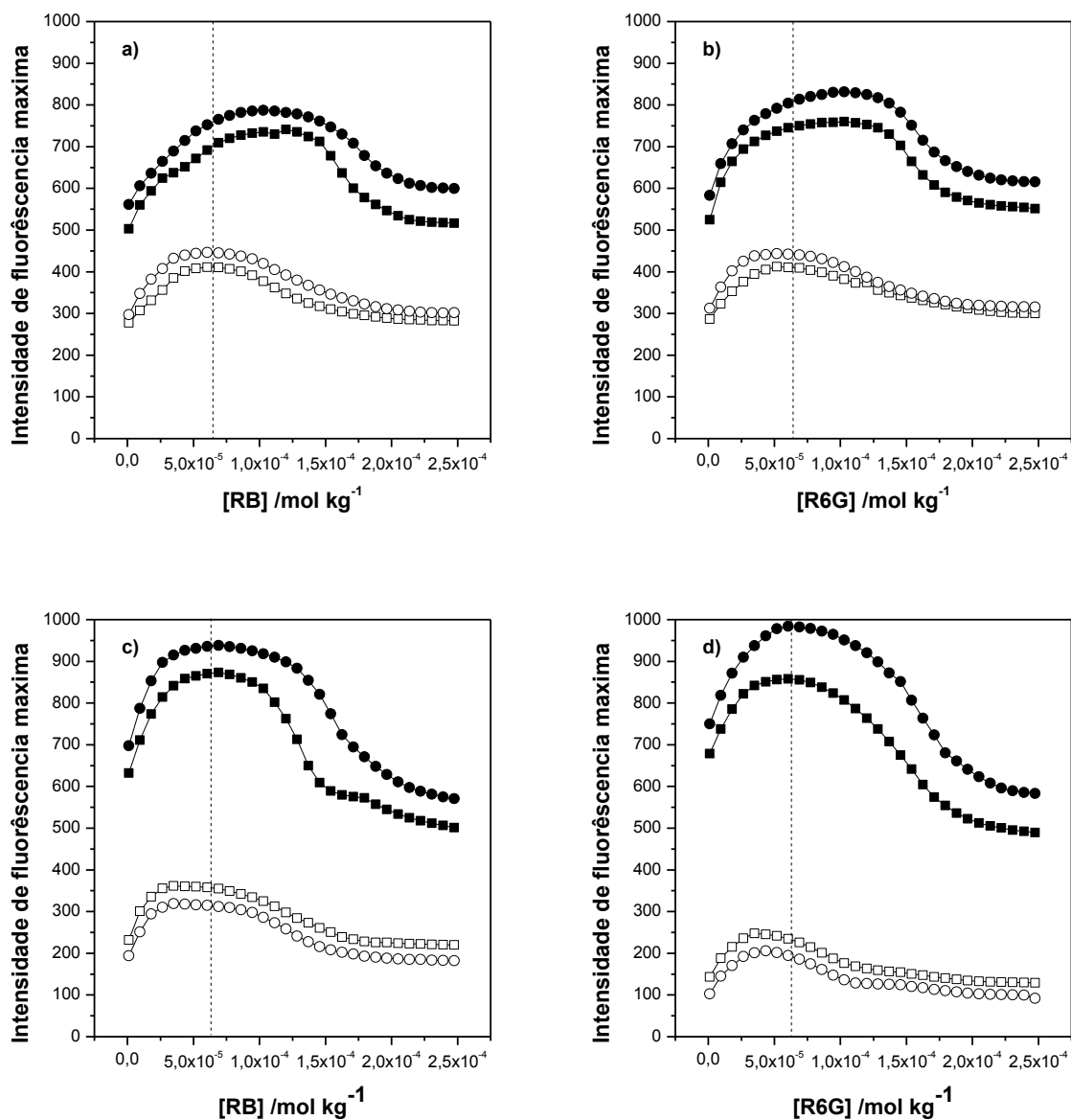


Figura 6. Intensidade de fluorescência máxima de RB (a/c) e R6G (b/d) em função da sua concentração, (■)1°CCLA fase superior, (●)4°CCLA fase superior, (□)1°CCLA fase inferior e (○)4°CCLA fase inferior. Onde (a/b) estão associados ao SAB PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O e (c/d) associados ao SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, a 298,15 K.

Percebe-se que tanto para RB quanto para R6G, os valores de máxima intensidade de fluorescência foram observados após a concentração de $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ em fases superiores, isso indica que a possível interação corante-polímero inibe a formação de interações corante-corante, mas nas fases inferiores o máximo é observado antes deste valor o que caracteriza a presença de formação de agregados nesta fase. Para o sistema formado por PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ o decaimento da fluorescência é mais acentuado quando comparado à mesma concentração com o sistema PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$, onde a diferença está apenas no ânion formador do sal, portanto o ânion SO_4^{-2} (Sulfato) intensifica a formação de dímeros quando comparado ao ânion $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{-2}$ (Tartarato), este fato ocorre na fase inferior onde sua concentração é maior e com o aumento da CLA esse fator se intensifica ainda mais. Ghasemi *et al* estudaram o processo de dimerização de RB e R6G e seu efeito quanto altera-se a temperatura, bem como também o efeito da força iônica do ambiente. Foi estabelecida a concentração de $2,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para RB e $5,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para R6G e comprovou que à medida que se aumenta a temperatura é diminuído o processo de dimerização e quando se aumenta a força iônica o processo de dimerização é favorecido. Essa relação reflete uma contribuição das interações eletrostáticas para o fenômeno de dimerização desses dois corantes de rodamina³⁰.

Enquanto que para o SAB PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ o valor do termo $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ é positivo para o SAB PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 2) este termo tem valor negativo e diminuindo a medida que aumenta o CLA. O domínio entrópico para este sistema é do valor de S_{conf} .

Tabela 2. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$ a 298,15 K.

CLA %(m/m)	RODAMINA B			RODAMINA 6G		
	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$
28,74	$-6,12 \pm 0,07$	$-29,28 \pm 0,31$	$-18,92 \pm 0,09$	$-5,77 \pm 0,02$	$-34,47 \pm 0,19$	$-26,21 \pm 0,22$
34,94	$-10,03 \pm 0,10$	$-44,35 \pm 0,13$	$-31,63 \pm 0,14$	$-9,35 \pm 0,10$	$-50,26 \pm 0,11$	$-38,05 \pm 0,19$
41,74	$-12,46 \pm 0,14$	$-56,53 \pm 0,27$	$-39,73 \pm 0,21$	$-12,03 \pm 0,11$	$-64,17 \pm 0,31$	$-52,14 \pm 0,26$
48,34	$-15,90 \pm 0,14$	$-74,48 \pm 0,41$	$-54,19 \pm 0,29$	$-15,46 \pm 0,22$	$-83,07 \pm 0,45$	$-67,60 \pm 0,29$

De acordo com Johansson et al.¹⁶, o número de configurações disponíveis para moléculas de corantes em cada fase é determinado pelo número total de moléculas por

volume unitário presente nessas regiões. Os autores enfatizaram que, devido à grande quantidade de água no SAB, a densidade molecular da fase é determinada principalmente pela quantidade de moléculas de água nas fases superior e inferior. Seguindo as análises dos autores, na ausência de interações intermoleculares assimétricas entálpicas, a contribuição da entropia para a partição é expressa pela Equação 17.

$$\ln K_{COR} = \frac{M_{COR}}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (17)$$

Onde K_{COR} e M_{COR} representam o coeficiente de partição e o peso molecular do corante respectivamente, enquanto n^{FS} e n^{FI} representam o número total de moléculas nas fases superior e inferior que quando divididas pelas V^{FS} e V^{FI} , resultam no número de densidade molecular de cada fase. Finalmente, ρ é o número total de sítios de rede por unidade de volume.

A Equação 17 indica que há uma contribuição entrópica quando temos uma diferença de densidade molecular entre as fases. Para o SAB PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O, existe maior teor de água na fase rica em sal do que na fase rica em polímero. Portanto, a diferença na S_{conf} entre as fases é uma função da diferença no teor de água ($\Delta[H_2O]_{SAB}$) no SAB, conforme indicado pela Equação 18:

$$\Delta[H_2O]_{SAB} = [H_2O]_{FI} - [H_2O]_{FS} \quad (18)$$

Onde $[H_2O]_{FI}$ e $[H_2O]_{FS}$ são as concentrações de água, em mol kg⁻¹, nas fases inferior e superior, respectivamente. Para este SAB específico, os valores de $\Delta[H_2O]_{SAB}$ variam de 8,86 mol kg⁻¹ para o primeiro CLA a 13,82 mol kg⁻¹ para o quarto CLA, mostrando que a concentração de água na fase inferior é maior do que na fase superior. Além disso, esses valores $\Delta[H_2O]_{SAB}$ são intensificados à medida que CLA aumenta. Como consequência, $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ torna-se negativo porque as moléculas de corante se movem da fase inferior (maior $\frac{n^{FI}}{V^{FI}}$) para a fase superior (menor $\frac{n^{FS}}{V^{FS}}$), reduzindo assim a entropia do sistema.

3.4 Efeito dos cátions $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ sobre o comportamento de partição de RB e R6G

O valor de K é afetado pela natureza do eletrólito este efeito do sal é dependente do CLA. A figura 7 mostra o valor de K de RB(6-a) e R6G(6-b) em função do CLA com SAB formado por PEO1500 e diferentes sais sulfato (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 e MgSO_4) a 298,15 K.

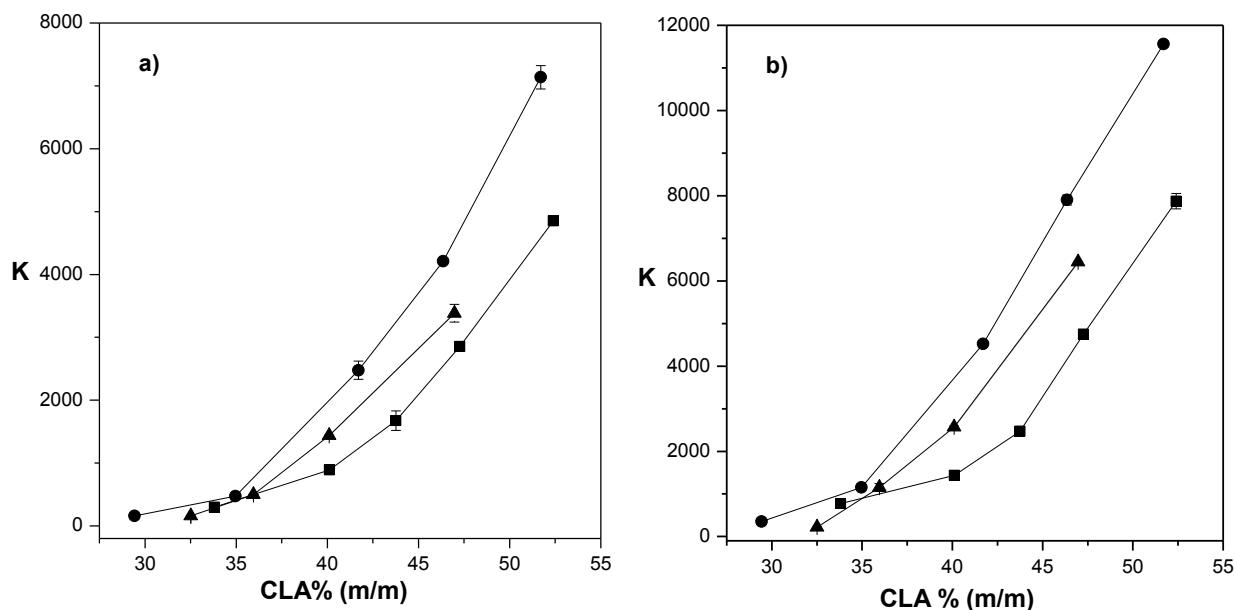


Figura 7. Efeito do cátion no K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PEO1500/ $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, (▲) PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e (●) PEO1500/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, em pH6 a 298.15 K.

A capacidade do sal Li_2SO_4 promover a transferência de RB e R6G a partir da fase inferior para a fase superior é em ordem maior do que a de Na_2SO_4 e MgSO_4 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$). O mesmo efeito do cátion foi observado na partição de outros solutos em SABs, por exemplo, caseína-macropéptido³⁴, corante de carmim¹⁵ e complexos metálicos¹⁷. O efeito do cátion no K de RB e R6G pode ser explicado considerando o modelo proposto por da Silva e Loh para descrever o processo de formação de um SAB³⁵. De acordo com esses autores a determinação de mudança de entalpia de interação entre o cátion (C^+) e os segmentos EO do polímero ($\Delta_{int}H_{\text{C}^+-\text{EO}}^\theta$) é permitida através de um mecanismo molecular referente a divisão espontânea das fases em um SAB. Quando uma solução de sal aquosa é misturada com uma solução de polímero aquosa, ocorre uma interação intermolecular entre o cátion e os grupos de

etileno do polímero, que é conduzido entropicamente ($\Delta_{int}H_{C+-EO}^{\theta} > 0$), devido principalmente à liberação de moléculas de água que antes soltavam as partículas que interagem. Esta interação eletrólito-polímero ocorre até a saturação da superfície do polímero, após o qual não é possível qualquer aumento de entropia pelo processo de liberação de água.

Para diminuir a energia livre de Gibbs do sistema, deve ocorrer uma separação que produza uma fase superior rica em cadeias de polímero adsorvidas por cátions (pseudopolication). Os autores mostram que o lítio tem maior capacidade de gerar densidade de carga positiva na cadeia molecular do polímero do que sódio e magnésio. Caso RB e R6G fossem corantes aniônicos o resultado seria a interação direta entre os corantes e o pseudopolication, portanto como são moléculas catiônicas podemos inferir que a transferência preferencial dos corantes da fase inferior até a superior devem ser atribuídos a interações específicas (dipolo-dipolo, transferência de carga e hidrofóbicas) entre o corante e a cadeia do polímero, em magnitude superando a interação repulsiva eletrostática do corante e o pseudopolication.

3.5 Efeito dos ânions $SO_4^{2-}/C_6H_5O_7^{-2}/C_4H_4O_6^{-3}$ sobre o K de RB e R6G

Para determinar as contribuições relativas de cátion/ânion ao processo de transferência dos corantes RB e R6G em SABs, também foi avaliado o efeito de ânion nos parâmetros termodinâmicos associados ao processo de partição desses corantes. O efeito do ânion na partição de RB e R6G em SAB formado por PEO1500/($Na_2SO_4/Na_2C_4H_4O_6/Na_3C_6H_5O_7$)/ H_2O , são mostrados na Figura 8.

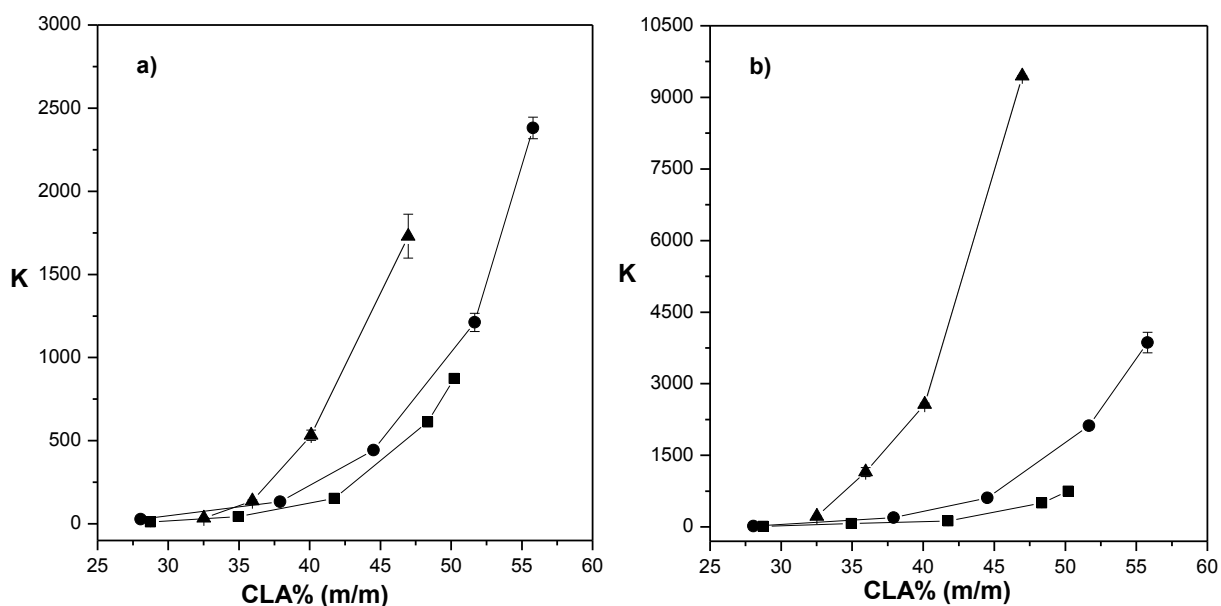


Figura 8. Efeito do ânion no K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O, (●) PEO1500/Na₃C₆H₅O₇/H₂O e (▲) PEO1500/Na₂SO₄/H₂O, em pH6 a 298.15 K.

A natureza do ânion influencia fortemente os valores de K dos corantes RB e R6G principalmente quando se altera o ânion inorgânico (SO₄²⁻) para o ânion orgânico. Este efeito aniônico aumenta com o aumento dos valores de CLA. Para ambos os corantes o aumento nos valores de K segue a ordem: K (SO₄²⁻) > K (C₆H₅O₇²⁻) > K (C₄H₄O₆³⁻). Embora a única diferença entre esses experimentos realizados fosse a alteração do ânion formador do sal a termodinâmica de partição ocorreu de forma distinta. Para o SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O os valores de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ negativos representados por $|\Delta_{int}H_{FI-FI(NaSO_4)}^\infty + \Delta_{int}H_{COR-FS}^\infty| > |\Delta_{int}H_{COR-FI(NaSO_4)}^\infty + \Delta_{int}H_{FS-FS}^\infty|$ embora favoráveis para o valor diminuição de $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty}$, a sua magnitude foi menor que o ganho de entropia do sistema determinado por $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ neste SAB, o que representa um domínio entrópico no processo de partição. A causa do valor positivo para fator $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ desse SAB foi evidenciado no item 3.3. Já para o SAB PEO1500/Na₂C₄H₄O₆/H₂O os valores de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ representado por $|\Delta_{int}H_{FI-FI(Na_2C_4H_4O_6)}^\infty + \Delta_{int}H_{COR-FS}^\infty| > |\Delta_{int}H_{COR-FI(Na_2C_4H_4O_6)}^\infty + \Delta_{int}H_{FS-FS}^\infty|$ são também negativos más em magnitude superior ao fator $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$, que obteve valores negativos e sendo uma contribuição desfavorável para o processo de transferência desse SAB, esse resultado também foi evidenciados no item 3.3, sendo então o processo de transferência regido pelo fator entálpico. Apesar de não

determinados as propriedades termodinâmicas $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ e $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ para o SAB PEO1500/ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$ é esperado o mesmo efeito dessas propriedades quando comparado ao SAB PEO1500/ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{H}_2\text{O}$, visto que os valores de $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty}$ foram próximos.

3.6 Efeito da hidrofobicidade do polímero (PEO1500/L35/PPO400) sobre K de RB e R6G

As moléculas de RB e R6G são formadas por três anéis condensados de benzeno mais um grupo fenil, além de grupos substituintes de etil que conferem a característica hidrofóbica desses corantes. A interação desfavorável entre esses grupos hidrofóbicos e as moléculas de água poderia promover a transferência desses corantes para a fase superior mais hidrofóbica dos SABs. Para verificar esta hipótese foi avaliado o aumento da hidrofobicidade da fase superior dos SABs ao substituir PEO1500 por L35 e PPO400 de um sistema composto pelo mesmo sal. O processo de transferência de RB e R6G sofre considerável alteração quando particionado em SAB formados por PEO1500, L35 e PPO400 em sulfato de sódio como mostrado na figura 9.

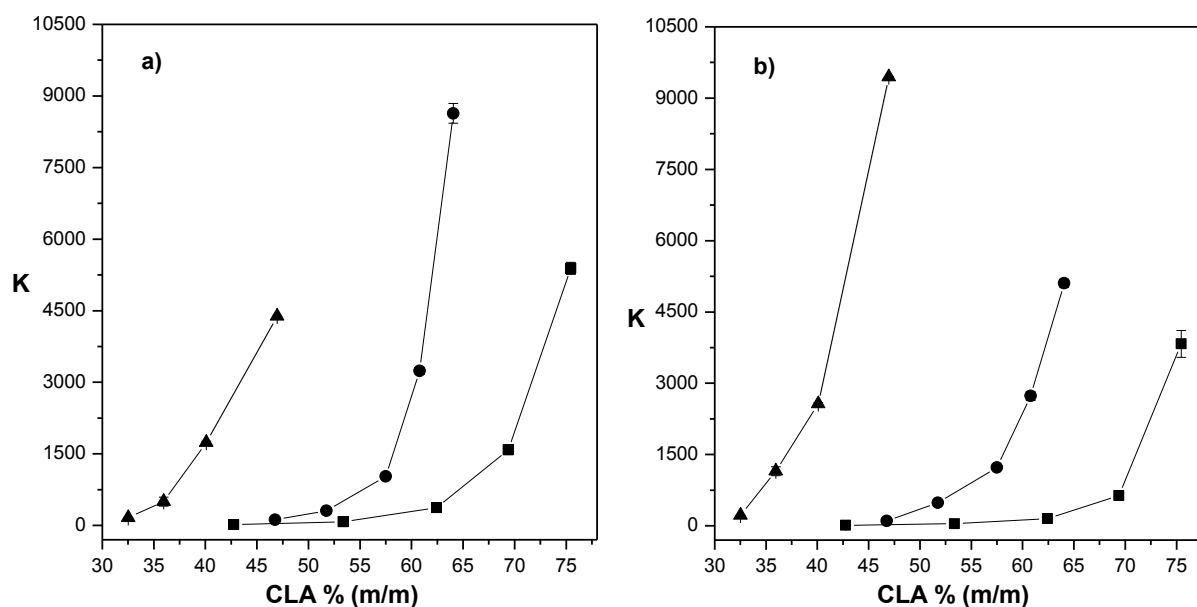


Figura 9. Efeito da hidrofobicidade do polímero sobre K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PPO400/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, (▲) PEO1500/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e (●) L35/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, em pH6 a 298.15 K.

O valor de K_{RB} varia de $15,99 < K_{RB} < 5389,17$ para o SAB formado por PPO400 de $121,06 < K_{RB} < 8636,13$ para o SAB formado por L35 e de $159,89 < K_{RB} < 4383,34$ para o SAB formado por PEO1500. Enquanto que o valor de K_{R6G} varia de $11,98 < K_{R6G} < 3829,20$ para o SAB formado por PPO400 de $101,72 < K_{R6G} < 5104,10$ para o SAB formado por L35 e $219,51 < K_{R6G} < 9444,43$ para o SAB formado por PEO1500. Demonstrando que o aumento da hidrofobia causa a diminuição da concentração do corante na fase superior do SAB. Este efeito de hidrofobicidade do polímero sobre os valores de K_{RB} e K_{R6G} sugerem que as interações hidrofóbicas têm uma grande contribuição sobre o processo de transferência desses corantes.

3.7 Efeito do pH sobre K de RB e R6G

Com relação ao estado de ionização referente a H^+ e ou OH^- do sistema, as moléculas de corantes podem se apresentar em diferentes estados ionizantes. Portanto foi avaliado como o K varia em função dessas modificações e se os resultados se apresentam da mesma forma para ambos os corantes RB e R6G, Figura 10.

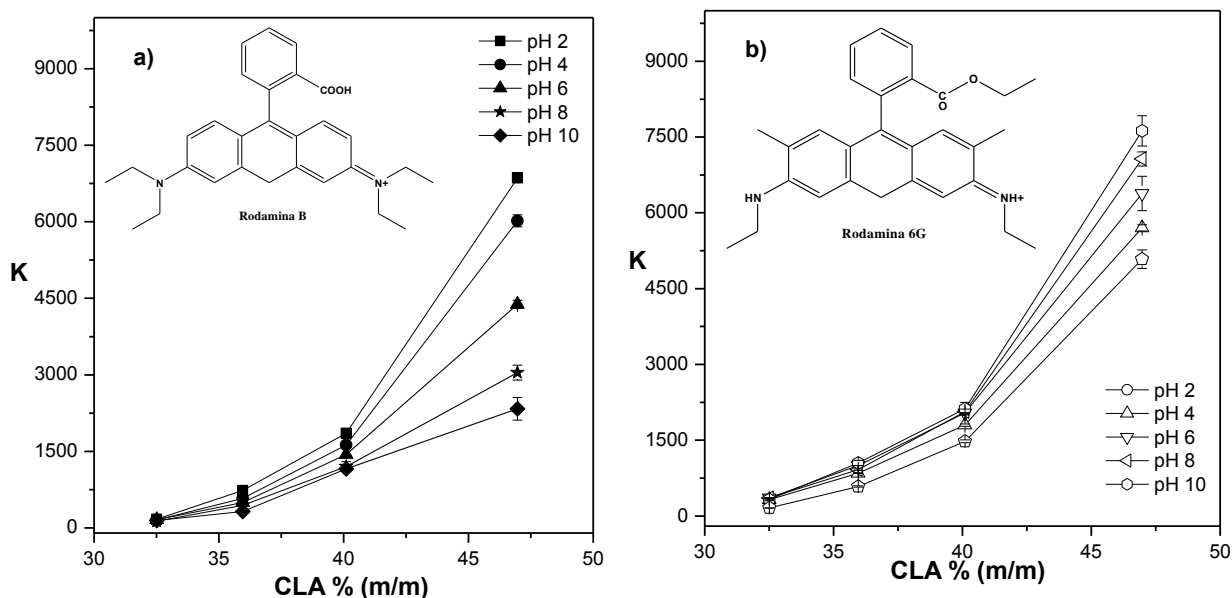


Figura 10. Efeito do pH sobre K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SAB: PEO1500/ Na_2SO_4 / H_2O a 298.15 K.

Os valores de K para RB e R6G variaram de forma inversa perante a concentração do íon H^+ e diminuição do pH por exemplo. Em relação ao corante RB

com o aumento da concentração do íon H^+ ocorre uma protonação do grupo carboxílico presente em sua estrutura, o valor de K aumenta e a intensidade desse valor se refere ao número de substituições ou moléculas substituídas que está relacionada diretamente com a diminuição do pH, isso representa que a RB carregada por esses prótons desloca o equilíbrio de K representando uma interação preferencial com os componentes da fase superior. Enquanto que para R6G a concentração de H^+ e por consequência menor pH ocorre uma protonação nos grupos amina gerando uma estrutura carregada positivamente, esse corante nesse estado interage de forma eletrostática com o ânion SO_4^{2-} presente no sistema em maior concentração na fase inferior, por consequência desse fato esse corante se transfere para a fase superior em menor quantidade, diminuindo o valor de K.

3.8 Efeito do tamanho do polímero no valor de K de RB e R6G

É sabido que o tamanho do polímero formador do SAB altera o processo de partição de solutos. Por esse motivo, determinou-se o efeito da massa molar do polímero nos parâmetros termodinâmicos de transferência de RB e R6G. Uma vez que o interesse é investigar o efeito do tamanho da cadeia do polímero sobre o K de RB e R6G, este efeito foi avaliado fixando o mesmo sal ($MgSO_4$) e substituindo PEO1500 por PEO10000 e PEO35000 por vários valores de CLA dos sistemas (Figura 11). O efeito do tamanho do polímero foi dependente da diferença na composição das fases dos SABs. Os valores de K de RB e R6G para os SABs estudados seguiram a seguinte relação $K_{COR-PEO1500} > K_{COR-PEO10000} > K_{COR-PEO35000}$.

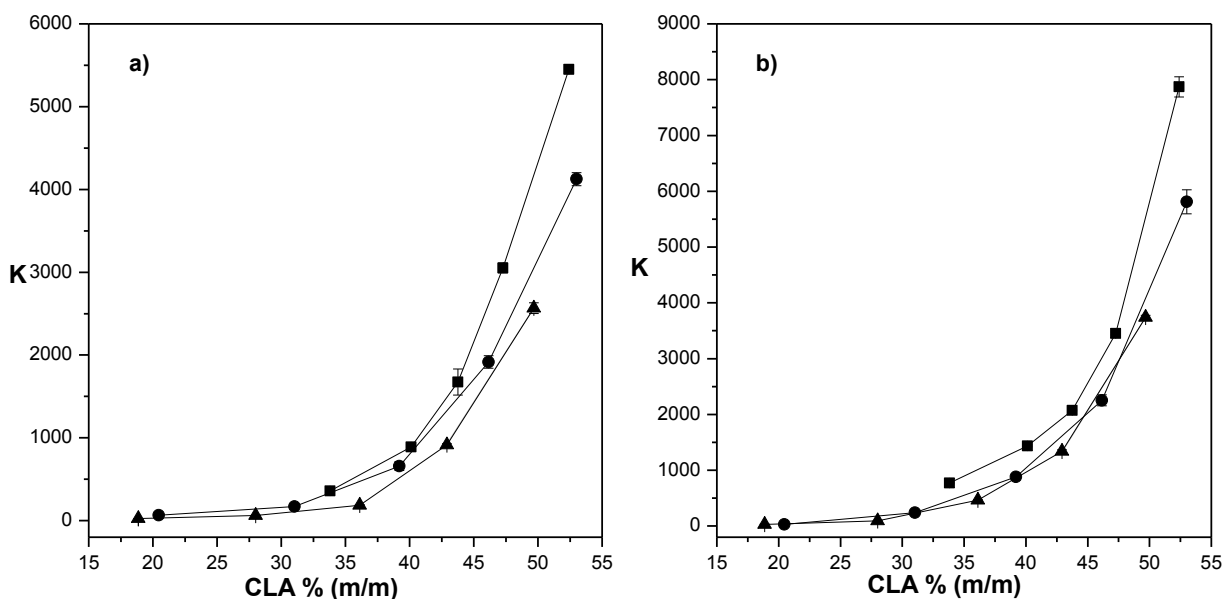


Figura 11. Efeito da massa molar de K dos corantes RB (a) e R6G (b) em função dos valores de CLA. SABs: (■) PEO1500/MgSO₄/H₂O, (●) PEO10000/MgSO₄/H₂O e (▲) PEO35000/MgSO₄/H₂O, em pH6 a 298.15 K.

A diferença entre os valores de $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty}$ foi pequena para os três tamanhos de polímeros modificados, porém a análise dos valores de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ e $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ obtiveram valores bem distintos, como mostrado nas Tabelas 3 e 4

Tabela 3. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO1500/MgSO₄/H₂O a 298,15 K.

CLA %(m/m)	RODAMINA B			RODAMINA 6G		
	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta}$
33,81	-14,13 ± 0,14	19,59 ± 0,21	33,72 ± 0,37	-15,77 ± 0,17	14,81 ± 0,23	30,59 ± 0,27
40,12	-16,83 ± 0,28	12,14 ± 0,15	28,98 ± 0,19	-18,02 ± 0,19	4,75 ± 0,09	22,77 ± 0,31
43,76	-18,39 ± 0,11	7,11 ± 0,09	25,50 ± 0,10	-19,36 ± 0,27	-2,74 ± 0,04	16,61 ± 0,16
47,26	-19,88 ± 0,28	0,41 ± 0,02	20,30 ± 0,19	-21,32 ± 0,10	-9,16 ± 0,15	12,16 ± 0,11

Sendo para o SAB PEO1500/MgSO₄/H₂O representou um domínio entálpico desfavorável para o processo de transferência de RB de grandeza $19,59 \text{ KJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H_{RB}^{\theta,\infty} < 0,41 \text{ KJ mol}^{-1}$ e um variação de $14,81 \text{ KJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H_{R6G}^{\theta,\infty} < -9,16 \text{ KJ mol}^{-1}$ para R6G enquanto que para o domínio entrópico favorável de

$33,72 \text{ KJ mol}^{-1} < T\Delta_{tr}S_{RB}^{\theta,\infty} < 20,30 \text{ KJ mol}^{-1}$ para RB e $30,59 \text{ KJ mol}^{-1} < T\Delta_{tr}S_{6G}^{\theta,\infty} < 12,16 \text{ KJ mol}^{-1}$ para R6G.

Tabela 4. Parâmetros de transferência padrão dos corantes RB e R6G em regime de diluição infinita em função do CLA para o SAB PEO10000/MgSO₄/H₂O a 298,15 K.

CLA %(m/m)	RODAMINA B			RODAMINA 6G		
	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$	$\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta}$	$\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta}$	$T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$
20,46	$-8,76 \pm 0,11$	$11,23 \pm 0,21$	$19,99 \pm 0,15$	$-8,26 \pm 0,09$	$9,77 \pm 0,14$	$18,04 \pm 0,30$
31,03	$-12,72 \pm 0,15$	$0,55 \pm 0,03$	$13,27 \pm 0,11$	$-12,21 \pm 0,13$	$-1,94 \pm 0,19$	$10,26 \pm 0,22$
39,20	$-16,80 \pm 0,24$	$-10,01 \pm 0,17$	$6,78 \pm 0,09$	$-16,30 \pm 0,19$	$-13,22 \pm 0,26$	$3,08 \pm 0,19$
46,16	$-20,29 \pm 0,19$	$-18,46 \pm 0,31$	$1,82 \pm 0,01$	$-19,46 \pm 0,25$	$-23,65 \pm 0,15$	$-4,19 \pm 0,03$

Para o SAB PEO10000/MgSO₄/H₂O o processo de transferência dos corantes obtiveram compensação entre os domínios entálpicos e entrópicos, sendo a grandeza da entalpia para RB $11,23 \text{ KJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H_{RB}^{\theta,\infty} < -18,46 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $9,77 \text{ KJ mol}^{-1} < \Delta_{tr}H_{R6G}^{\theta,\infty} < -23,65 \text{ KJ mol}^{-1}$ para R6G enquanto que para o domínio entrópico com grandezas de $19,99 \text{ KJ mol}^{-1} < T\Delta_{tr}S_{RB}^{\theta,\infty} < 1,82 \text{ KJ mol}^{-1}$ para RB e $18,04 \text{ KJ mol}^{-1} < T\Delta_{tr}S_{R6G}^{\theta,\infty} < -4,19 \text{ KJ mol}^{-1}$ para R6G.

Uma análise geral dos dados apresentados acima demonstra que quando altero somente PEO1500 por PE10000 o processo de transferência dos corantes se comporta da seguinte forma: valores de $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ se tornam cada vez mais negativos com o aumento da CLA, o que representa que o sistema deixa de particionar por um domínio entrópico nas primeiras CLAs e passa a dominar o processo de transferência nas ultimas, enquanto que os $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ têm seu valor é diminuído com o aumento da CLA representando que nas primeiras CLAs o processo é regido por esse fator e nas ultimas CLAs a contribuição é menor já que ainda assim não chegaram a ser negativos.

Apesar de que não foi avaliado o estudo de fluorescência e estudo do processo de agregação dos corantes para estes dois SABs, a análise dos valores de $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ positivos estão associados ao mesmo ganho de entropia do sistema pelo fator (S_{Mon}), porém diferentemente do SAB PEO1500/Na₂SO₄/H₂O os valores $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ dos SABs PEO1500/MgSO₄/H₂O e PEO10000/MgSO₄/H₂O diminuem com aumento da CLA o

que caracteriza que a o fator S_{conf} representa essa diminuição, sendo mais intensa no sistema formado por PEO10000.

4 CONCLUSÃO

Avaliamos o comportamento da partição dos corantes RB e R6G determinando seus parâmetros termodinâmicos de transferência em SABs de diferentes constituições de polímeros + sais + água. Ao analisar $\Delta_{tr}G_{COR}^{\theta,\infty}$, $\Delta_{tr}H_{COR}^{\theta,\infty}$ e $T\Delta_{tr}S_{COR}^{\theta,\infty}$ foi possível determinar as forças motrizes responsáveis pela concentração dos corantes preferencialmente na fase superior do SAB. A força motriz para a transferência de RB e R6G da fase inferior para a fase superior foi por vezes responsável pelos domínios entálpicos derivados das interações rompidas e formadas durante o processo de transferência, por vezes responsável pelos domínios entrópicos pelo ganho de entropia do domínio S_{Mon} e por vezes um balanço dos dois. Para todos SABs os processos de transferência foram intensificados com aumento de CLA, aumento da hidrofobicidade da fase superior, diminuição da massa molar do polímero e uso de sais lítio. Através desse estudo detalhado do processo de partição dos corantes catiônicos RB e R6G busca-se contribuir para o desenvolvimento de modelos teóricos que descrevem as forças motrizes associadas a partição de solutos de fórmula molecular parecida.

REFERÊNCIAS

- (1) Karstens, T.; Kobs, K. Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 1871-1872.
- (2) Zollinger, H.: *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*; John Wiley & Sons, 2003.
- (3) Magde, D.; Rojas, G. E.; Seybold, P. G. Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes. *Photochemistry and Photobiology* **1999**, *70*, 737-744.
- (4) Daré-Doyen, S.; Doizi, D.; Guilbaud, P.; Djedaïni-Pilard, F.; Perly, B.; Millié, P. Dimerization of Xanthene Dyes in Water: Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13803-13812.
- (5) Lakowicz, J. Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed 1999. NY, USA.: New **1999**.
- (6) Arcoumanis, C.; McGuirk, J.; Palma, J. On the use of fluorescent dyes for concentration measurements in water flows. *Experiments in Fluids* **1990**, *10*, 177-180.
- (7) Miljanić, S.; Cimerman, Z.; Frkanec, L.; Žinić, M. Lipophilic derivative of rhodamine 19: characterization and spectroscopic properties. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *468*, 13-25.
- (8) Terdale, S.; Tantray, A. Spectroscopic study of the dimerization of rhodamine 6G in water and different organic solvents. *Journal of Molecular Liquids*.
- (9) Visser, A. J. W. G.; Vos, K.; Van Hoek, A.; Santema, J. S. Time-resolved fluorescence depolarization of rhodamine B and (octadecyl)rhodamine B in triton X-100 micelles and aerosol OT reversed micelles. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 759-765.
- (10) A. M. J. van Zandvoort, M.; L. J. Vossen, D.; van Ginkel, G.; Torre, R.; Bartolini, P.; Ricci, M.; Thomas-Oates, J.; Zuilhof, H. Spectral characterization of fluorescent 5-iodoacetamidotetramethylrhodamine and its N-acetylcysteine derivative. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4571-4582.
- (11) Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kholin, Y. V. Aggregation of Rhodamine B in Water. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2004**, *77*, 414-422.
- (12) Micheau, J. C.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K. Reversible aggregation, precipitation and re-dissolution of rhodamine 6G in aqueous sodium dodecyl sulfate. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2420-2425.
- (13) Antonov, L.; Gergov, G.; Petrov, V.; Kubista, M.; Nygren, J. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta* **1999**, *49*, 99-106.

- (14) Ghasemi, J.; Niazi, A.; Westman, G.; Kubista, M. Thermodynamic characterization of the dimerization equilibrium of an asymmetric dye by spectral titration and chemometric analysis. *Talanta* **2004**, *62*, 835-841.
- (15) Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. d. C. H.; da Silva, L. H. M.; Bonomo, R. C. F.; Minim, L. A. Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 7623-7629.
- (16) Johansson, G. Comparison of two aqueous biphasic systems used for the partition of biological material. *Journal of Chromatography A* **1978**, *150*, 63-71.
- (17) Martins, J. P.; Carvalho, C. d. P.; Silva, L. H. M. d.; Coimbra, J. S. d. R.; Silva, M. d. C. H. d.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A. Liquid-Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 238-241.
- (18) do Carmo Hespagnol da Silva, M.; Mendes da Silva, L. H.; Júnior, J. A.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixture of Triblock Copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 2260-2264.
- (19) da Rocha Patrício, P.; Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+ organic salts+ H₂O and PPO+ organic salts+ H₂O aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *305*, 1-8.
- (20) da Silva, L. H. M.; Loh, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova* **2006**, *29*, 1345.
- (21) Ghomashchi, E.; Ghanadzadeh, A.; Mahjani, M.; Hasanpour, M.; Niavaran, H. Z. On the aggregative properties of Rhodamine 6G in ethanolic solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1991**, *47*, 211-217.
- (22) Dare-Doyen, S.; Doizi, D.; Guilbaud, P.; Djedaini-Pilard, F.; Perly, B.; Millié, P. Dimerization of xanthene dyes in water: Experimental studies and molecular dynamic simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13803-13812.
- (23) Arbeloa, I. L.; Ojeda, P. R. Dimeric states of rhodamine B. *Chemical Physics Letters* **1982**, *87*, 556-560.
- (24) Arbeloa, F. L.; Aguirresacona, I. U.; Arbeloa, I. L. Influence of the molecular structure and the nature of the solvent on the absorption and fluorescence characteristics of rhodamines. *Chemical Physics* **1989**, *130*, 371-378.
- (25) Arbeloa, F. L.; Liebana, Y. R.; Fernández, E. C.; Arbeloa, I. L. Self-association of the molecular forms of Rhodamine 19. Solvent effect. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1989**, *45*, 1201-1206.

- (26) Sariri, R.; Zakerhamidi, M.; Baharpaima, K.; Ghanadzadeh, A. The anion effect and molecular association of rhodamine dyes in isotropic and anisotropic solvents. *Journal of molecular liquids* **2004**, *115*, 55-61.
- (27) Tajalli, H.; Gilani, A. G.; Zakerhamidi, M.; Moghadam, M. Effects of surfactants on the molecular aggregation of rhodamine dyes in aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, *72*, 697-702.
- (28) Zhang, X.-F.; Zhang, Y.; Liu, L. Fluorescence lifetimes and quantum yields of ten rhodamine derivatives: structural effect on emission mechanism in different solvents. *Journal of Luminescence* **2014**, *145*, 448-453.
- (29) Zehentbauer, F. M.; Moretto, C.; Stephen, R.; Thevar, T.; Gilchrist, J. R.; Pokrajac, D.; Richard, K. L.; Kiefer, J. Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: concentration and solvent effects. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *121*, 147-151.
- (30) Ghasemi, J.; Niazi, A.; Kubista, M. Thermodynamics study of the dimerization equilibria of rhodamine B and 6G in different ionic strengths by photometric titration and chemometrics method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *62*, 649-656.
- (31) Terdale, S.; Tantray, A. Spectroscopic study of the dimerization of rhodamine 6G in water and different organic solvents. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *225*, 662-671.
- (32) Xia, B.; He, F.; Li, L. Metal-enhanced fluorescence using aggregated silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *444*, 9-14.
- (33) Kardani, J.; Roy, I. Understanding caffeine's role in attenuating the toxicity of α -synuclein aggregates: Implications for risk of Parkinson's disease. *ACS chemical neuroscience* **2015**, *6*, 1613-1625.
- (34) da Silva, C. A. S.; Coimbra, J. S. R.; Rojas, E. E. G.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M. Partitioning of caseinomacropptide in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B* **2007**, *858*, 205-210.
- (35) da Silva, L. H.; Loh, W. Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly (ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 10069-10073.