

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo e determinação de diagramas de fase e propriedades físico-químicas em sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados por PEG/L64 + sais de fosfato e em misturas binárias e ternárias baseadas em SABs**

**Diego Nunes Faria**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2015**

Diego Nunes Faria

**Estudo e determinação de diagramas de fase e propriedades físico-químicas em sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados por PEG/L64 + sais de fosfato e em misturas binárias e ternárias baseadas em SABs**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Fuzer Mesquita

**VITÓRIA  
2015**

**Estudo e determinação de diagramas de fase e propriedades físico-químicas em sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados por PEG/L64 + sais de fosfato e em misturas binárias e ternárias baseadas em SABs**

**Diego Nunes Faria**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.**

**Aprovado(a) em 16/11/2015 por:**

---

**Prof. Dr. Anderson Fuzer Mesquita  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador**

---

**Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso  
Universidade Federal de Alfenas**

---

**Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa  
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, Novembro de 2015**

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me conceder saúde, sabedoria e ciência durante esta jornada e por ser a luz e fortaleza do meu caminho.

À minha mãe, Maria Lúcia, ao meu pai, Roberto, e ao meu irmão, Douglas, pelo amor, carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao Professor Anderson Fuzer Mesquita, pela orientação, amizade, conselhos e apoio desde a iniciação científica. Agradeço por ter compartilhado comigo todos os ensinamentos, profissionais e humanos, essenciais à minha formação.

Aos amigos: Thalles Ramon, Ivan, Gustavo, Carlos Vinícius, Wanderson, Amanda Della Fonte, Carliani, Roberta Rossi, Fernando, Roberta Cecília e Michelli, pelo companheirismo durante todo o mestrado.

Aos amigos do Grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Físico-Química: Angélica, Alexandra e Cristiano. Agradeço a amizade, convivência e ajuda desprendida durante esta trajetória.

Ao Laboratório de Química Analítica (LQA) por oferecerem a água utilizada nos experimentos.

Aos responsáveis pelos Laboratórios de caracterização e processamento primário e de polímeros do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), por serem solícitos ao permitirem que os ensaios necessários para a conclusão deste trabalho fossem realizados.

Às estagiárias Mayara e Francine, e ao João, pelo treinamento e amparo na utilização do reômetro.

Ao meu irmão Douglas e ao amigo Thalles Ramon, por terem me ajudado na confecção de algumas figuras da dissertação. Muito obrigado!

Aos Professores Dr. Geovane Lopes de Sena e Dr. Pedro Mitsuo Takahashi, por terem participado da banca examinadora da qualificação do meu mestrado.

Aos Professores Dr. Luciano Sindra Virtuoso e Dr. Lúcio Leonel Barbosa, por participarem da banca examinadora da dissertação, contribuindo com valorosas sugestões.

A todo o corpo docente responsável pela minha formação acadêmica.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFES, pela oportunidade em cursar o Mestrado em Química.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

“Dê-me, Senhor,  
agudeza para entender,  
capacidade para reter,  
método e faculdade para aprender,  
sutileza para interpretar,  
graça e abundância para falar.

Dê-me senhor,  
acerto ao começar,  
direção ao progredir  
e perfeição ao concluir.”

(São Tomás de Aquino)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistema aquoso bifásico arbitrário formado por copolímero bloco + sal + água. A fase superior é enriquecida pelo copolímero e a inferior, enriquecida pelo sal.....	19
<b>Figura 2.</b> Diagrama de fases em coordenadas retangulares para um SAB.....	21
<b>Figura 3.</b> Diagrama triangular para um sistema formado por dois componentes quaisquer e água .....	21
<b>Figura 4.</b> Variação das propriedades extensivas de um SAB sobre a mesma linha de amarração.....	22
<b>Figura 5.</b> Estrutura genérica de um copolímero tribloco onde n e m representam a quantidade da unidade monomérica formadora de cada bloco. ....	25
<b>Figura 6.</b> Processo de micelização de copolímero blocos em solução. (a) TMC a partir da formação das primeiras micelas com a indução da temperatura. (b) CMC com o aumento da concentração do copolímero. (c) Formação de géis (CGC). ....	26
<b>Figura 7.</b> SAB com micela e partículas dissolvidas (metais, biomoléculas e moléculas orgânicas), em preto, no núcleo hidrofóbico. À direita pode-se ver o arranjo em blocos da estrutura molecular (PEO-PPO-PEO) do copolímero responsável pela formação da micela. ....	26
<b>Figura 8.</b> Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase do sistema formado por L64 + $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ em pH 7,00. 15,0 °C ( $\Delta$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ).....	47
<b>Figura 9.</b> Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase do sistema formado por L64 + $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ em pH 7,00. 5,0 °C ( $\bullet$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ). ....	47
<b>Figura 10.</b> Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase do sistema formado por L64 + $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ em pH 12,00. 15,0 °C ( $\Delta$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ).....	48
<b>Figura 11.</b> Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase para o Sistema L64 + $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ em pH 12,00. 5,0 °C ( $\bullet$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ). ....	48
<b>Figura 12.</b> Diagrama de fase para o sistema formado por L64 + Sais de fosfato de potássio + $\text{H}_2\text{O}$ a 15 °C. pH 7,00 ( $\bullet$ ) e pH 12,00 ( $\Delta$ ).....	50
<b>Figura 13.</b> Efeito da concentração salina sobre a viscosidade dinâmica de soluções ternárias baseadas em sistemas aquosos bifásicos (PEG + $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ em pH 7,00) a 25,0 °C, mantendo a concentração de PEG constante. PEG 1500 ( $\blacksquare$ ), PEG 3350 ( $\blacktriangle$ ) e PEG 6000 ( $\bullet$ ) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .....	60

<b>Figura 14.</b> Efeito da temperatura sobre a massa específica de misturas ternárias baseadas em sistemas aquosos bifásicos (PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00). 25,0 °C (■) e 40,0 °C (□). .....	63
<b>Figura 15.</b> Efeito da massa molar do PEG em misturas ternárias (PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00) a 25,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol <sup>-1</sup> . .....	64
<b>Figura 16.</b> Influência da massa molar sobre a massa específica das soluções de PEG a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol <sup>-1</sup> . .....	65
<b>Figura 17.</b> Influencia da temperatura sobre a massa específica das soluções aquosas de PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> . 25,0 °C (■) e 40,0 °C (□). .....	66
<b>Figura 18.</b> Influência da massa molar sobre a viscosidade dinâmica de soluções aquosas de PEG 1500 (■), 3350 (▲) e 6000 (●) g.mol <sup>-1</sup> a 25,0 °C. ....	67
<b>Figura 19.</b> Influência da temperatura sobre a viscosidade dinâmica de soluções aquosas de PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> . 15,0 °C (■) e 25,0 °C (□). .....	67
<b>Figura 20.</b> Diagrama de fases dos sistemas PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. 25,0 °C (■) e 40 °C (□). .....	71
<b>Figura 21.</b> Diagrama de fases dos sistemas PEG 3350 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 25,0 °C (▲) e 40,0 °C (Δ). .....	71
<b>Figura 22.</b> Diagrama de fases dos sistemas PEG 6000 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 25,0 °C (●) e 40,0 °C (○). .....	72
<b>Figura 23.</b> Efeito da massa molar sobre o diagrama de fases de SABs formados por PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 25,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (Δ), PEG 6000 (▼) g.mol <sup>-1</sup> . .....	72
<b>Figura 24.</b> Efeito da massa molar sobre o diagrama de fases de SABs formados por PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (Δ), PEG 6000 (▼) g.mol <sup>-1</sup> . .....	73
<b>Figura 25.</b> Relação entre a viscosidade da fase superior e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. 25,0 °C (■) e 40,0 °C (□). .....	76
<b>Figura 26.</b> Relação entre a viscosidade da fase superior e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 3350 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. 25,0 °C (▲) e 40,0 °C (Δ). .....	76
<b>Figura 27.</b> Relação entre a viscosidade da fase superior e o comprimento da linha de	

amarração para SABs formados por PEG 6000 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. 25,0 °C (●) e 40,0 °C (○).....	77
<b>Figura 28.</b> Relação entre a diferença de massa específica e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 6000 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. 25 °C (●) e 40 °C (○).....	77
<b>Figura 29.</b> Relação entre a diferença de massa específica e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 3350 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. 25,0 °C (▲) e 40,0 °C (Δ).....	78
<b>Figura 30.</b> Efeito da massa molar sobre a viscosidade dinâmica da fase superior de SABs formados por PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol <sup>-1</sup> . .....	79
<b>Figura 31.</b> Efeito da massa molar sobre a diferença de massa específica entre as fases de SABs formados por PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 25,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol <sup>-1</sup> .....	80
<b>Figura 32.</b> Efeito da massa molar sobre a diferença de massa específica entre as fases de SABs formados por PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol <sup>-1</sup> .....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas formados por L64 + sais de fosfato de potássio + água em pH 7,00 nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C. ....	45
<b>Tabela 2.</b> Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas formados por L64 + sais de fosfato de potássio + água em pH 12,00 nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C.....	46
<b>Tabela 3.</b> Valores de ILA para sistemas formados por L64 + Sais de fosfato de potássio + H <sub>2</sub> O a 5,0; 15,0 e 25,0 °C em pH 7,00 e 12,00.....	49
<b>Tabela 4.</b> Concentrações reais das misturas ternárias e os valores das viscosidades dinâmicas a 25,0 °C. ....	60
<b>Tabela 5.</b> Valores de massa específica para misturas ternárias a 25,0 e 40,0 °C.....	62
<b>Tabela 6.</b> Valores de viscosidade dinâmica e massa específica para misturas binárias formadas por PEGs de diferentes massas molares em diferentes temperaturas.....	65
<b>Tabela 7.</b> Dados de equilíbrio para o sistema PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> (w <sub>2</sub> ) + sal (w <sub>1</sub> ) + água (w <sub>a</sub> ) em pH 7,00 a 10,0; 25,0 e 40,0 °C em % m/m. ....	69
<b>Tabela 8.</b> Dados de equilíbrio para o sistema PEG 3350 g.mol <sup>-1</sup> (w <sub>2</sub> ) + sal (w <sub>1</sub> ) + água (w <sub>a</sub> ) em pH 7,00 a 10,0; 25,0 e 40,0 °C em % m/m. ....	69
<b>Tabela 9.</b> Dados de equilíbrio para o sistema PEG 6000 g.mol <sup>-1</sup> (w <sub>2</sub> ) + sal (w <sub>1</sub> ) + água (w <sub>a</sub> ) em pH 7,00 a 10,0; 25,0 e 40,0 °C em % m/m. ....	70
<b>Tabela 10.</b> Massa específica e Viscosidade dinâmica do SAB formado por PEG 1500 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00.....	74
<b>Tabela 11.</b> Massa específica e Viscosidade dinâmica do SAB formado por PEG 3350 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. ....	74
<b>Tabela 12.</b> Massa específica e Viscosidade dinâmica do SAB formado por PEG 6000 g.mol <sup>-1</sup> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00. ....	75

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CGC – Concentração de gel crítica

CLA – Comprimento da linha de amarração

CMC – Concentração micelar crítica

Dex – Dextrana

DNA – Deoxyribonucleic acid

EO – Óxido de etileno

ILA – Inclinação da linha de amarração

LA – Linha de amarração

P<sub>c</sub> – Ponto crítico

PEG - Polietilenoglicol

PEO – Poli (óxido de etileno)

PPO – Poli (óxido de propileno)

RNA – Ribonucleic acid

SABs – Sistemas aquosos bifásicos

SAB – Sistema aquoso bifásico

TMC – Temperatura Micelar Crítica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$  – Área

$r$  – Camada molecular

$cs$  – Centistoke

$\mu$  – Coeficiente de viscosidade, viscosidade ou viscosidade dinâmica

L35 – Copolímero tribloco (EO)<sub>11</sub>(PO)<sub>16</sub>(EO)<sub>11</sub> de massa molar média 1900 g.mol<sup>-1</sup>

F68 – Copolímero tribloco (EO)<sub>80</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>80</sub> de massa molar média 8400 g.mol<sup>-1</sup>

L64 – Copolímero tribloco (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> de massa molar média 2900 g.mol<sup>-1</sup>

$C_P^S$  e  $C_P^I$  - Concentração de polímero na fase superior e inferior, respectivamente

$C_S^S$  e  $C_S^I$  - Concentração de sal na fase superior e inferior, respectivamente

$\Delta\rho$  – Diferença de massa específica entre as fases dos SABs

$w_a$  – Fração em massa de água

$w_{total}$  – Fração em massa total

$w_1$  - Fração em massa de sal

$w_2$  - Fração em massa de polímero (L64 e PEGs)

$w_2^S$  e  $w_2^I$  - Frações em massa de polímeros (L64 e PEGs) na fase superior e inferior, respectivamente

$w_1^S$  e  $w_1^I$  - Frações em massa de sal na fase superior e inferior, respectivamente

$\tau$  - Força de cisalhamento ou tensão de empuxo

$F$  – Força aplicada tangencialmente

$D$  – Gradiente de cisalhamento

$\rho$  – Massa específica

$m$  – Massa

$V$  - Volume

$\rho_{FS}$  - Massa específica da fase superior

$\rho_{FI}$  - Massa específica da fase inferior

% m/m – Porcentagem em massa

pH – Potencial hidrogeniônico

$s$  – Stoke

$\Delta C_P$  - Variação das concentrações polímero nas fases superiores e inferiores, respectivamente

$\Delta C_s$  - Variação das concentrações de sal nas fases superiores e inferiores, respectivamente

$\Delta G_{hid}$  - Energia livre de hidratação teórica

$v$  - Velocidade de deslocamento

$\nu$  - Viscosidade cinemática

## RESUMO

Este trabalho foi realizado em duas partes. Na primeira, foram estudados os dados de equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados pelo copolímero tribloco L64 + sais de fosfato de potássio (pH 7,00 e 12,00) + água em diferentes temperaturas; na segunda, foi realizado o estudo e determinação da massa específica e viscosidade dinâmica em misturas binárias, ternárias e em SABs. Primeiramente, estudou-se o efeito da variação da temperatura (5,0; 15 e 25,0 °C) e a influência do pH sobre a posição da binodal. Para ambos os valores de pH estudados, a elevação da temperatura provocou um aumento da área bifásica, caracterizando um processo endotérmico de separação de fase. A elevação do pH a uma temperatura constante propiciou um aumento na área bifásica, ou seja, para regiões onde a formação de duas fases ocorrem com menores concentrações de copolímero e sal. Na segunda parte, em misturas ternárias formadas por PEG + sal + água, a viscosidade dinâmica, a temperatura constante, decresceu até um determinado ponto de mistura e, posteriormente, se elevou, quando mantida ligeiramente constante a concentração de PEG. Este fato pode estar associado com o processo de formação das duas fases nos SABs. Para misturas binárias baseadas em PEG + água, a viscosidade dinâmica eleva-se com a concentração e massa molar e decresce com o aumento da temperatura. Para todas as misturas, a massa específica praticamente independe da massa molar do PEG utilizado e, à medida que a temperatura se eleva, a massa específica diminui. As propriedades físico-químicas dos SABs foram investigadas e, à medida que o comprimento da linha de amarração (CLA) aumentava, a massa específica e viscosidade dinâmica se elevavam. Como os SABs de PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> possuiu um processo exotérmico de separação de fase, a elevação da temperatura desfavorecia a formação do SAB (sistema aquoso bifásico), elevando assim, os valores das propriedades físico-químicas por haver a necessidade de maiores quantidades de componentes para segregar as fases. A viscosidade dinâmica nas fases superiores se elevou com a elevação da massa molar, em ambas as temperaturas. A diferença entre as massas específicas das fases dos SABs a 25,0 °C se elevou com o decréscimo da massa molar. A 40,0 °C, o SAB formado pelo PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> apresentou-se com maiores diferenças entre as massas específicas das fases devido ao seu comportamento exotérmico de separação de fase.

**Palavras-chave:** Diagramas de fase; L64; PEG; pH; Viscosidade dinâmica; Massa específica.

## ABSTRACT

This work was divided into two parts. At first, the data of phase equilibrium of aqueous two-phase systems (ATPSs) formed by triblock copolymer L64 + potassium phosphate salts (pH 7 and 12) + water at different temperatures were studied; in the second one, it was carried the study and determination of the density and dynamic viscosity in binary and ternary mixtures in ATPSs. First, the effect of temperature variation (5, 15 and 25 ° C) and the influence of pH on the position of the bimodal were studied. For both pH values studied, the rise in temperature caused an increase in biphasic area, featuring an endothermic process of phase separation. The rise in pH at a constant temperature provided an increase in the biphasic area, to regions where the formation of two phases occur at lower concentrations of copolymer and salt. Secondly, for ternary mixtures formed by PEG + salt + water, the viscosity at constant temperature decreased down to a certain mixture point and subsequently lifted, while PEG concentration was held constant. This may be associated with the process of formation of the two phases in ATPSs. For binary mixtures based on PEG + water, the dynamic viscosity increases with concentration and molecular weight and decreases with increasing temperature. For all blends, the density is practically independent of PEG's molecular weight and as the temperature rises the density decreases. The physicochemical properties of the ATPSs were investigated and as the tie-line length (TLL) increased, the density and viscosity rose. As the ATPSs of PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> possessed an exothermic phase separation process, the temperature rise disfavored the formation of ATPS (aqueous two-phase system), thus increasing the physicochemical properties values once it demands larger quantities of components to segregate phases. The dynamic viscosity in the upper phases rose with increasing molecular weight, at both temperatures. The difference between ATPSs phases' densities at 25 ° C increased with the decrease of molar mass. At 40 ° C, the ATPS formed by PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> showed the greater differences in density due to the exothermic phase separation behavior.

**Keywords:** Phase diagrams; L64; PEG; pH; Dynamic viscosity; Density.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>18</b>
1.1. Definições, histórico e aplicações dos SABs .....	18
1.2. Diagramas de fases .....	20
1.3. Busca por novas tecnologias de trabalho com SABs .....	24
1.3.1. Copolímeros .....	24
1.3.2. Estudo das propriedades físico-químicas .....	27
1.3.2.1. Viscosidade .....	28
1.3.2.2. Massa específica .....	29
1.4. Referências bibliográficas .....	32
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>40</b>
2.1. Geral .....	40
2.2. Específico .....	40
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL</b> .....	<b>41</b>
3.1. Materiais e reagentes .....	41
3.2. Instrumentação .....	41
<b>4. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> (L64) + SAIS DE FOSFATO EM DIFERENTES TEMPERATURAS E pH</b> .....	<b>42</b>
4.1. INTRODUÇÃO .....	42
4.2. SESSÃO EXPERIMENTAL .....	43
4.2.1. Materiais .....	43
4.2.2. Procedimento experimental .....	43
4.2.3. Construção dos diagramas de fase .....	44
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.4. CONCLUSÃO .....	50
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51
<b>5. VISCOSIDADE DINÂMICA E MASSA ESPECÍFICA DE MISTURAS FORMADAS POR POLIETILENOGLICOL (1500, 3350 E 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + ÁGUA E POLIETILENOGLICOL + SAIS DE FOSFATO + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS</b> .....	<b>55</b>
5.1. INTRODUÇÃO .....	55
5.2. SESSÃO EXPERIMENTAL .....	56
5.2.1. Materiais .....	56
5.2.2. Procedimento experimental .....	56

5.2.2.1. Soluções aquosas binárias e ternárias .....	56
5.2.2.2. Sistemas aquosos bifásicos.....	57
5.2.2.3. Construção dos diagramas de fase .....	57
5.2.2.4. Medidas de viscosidade dinâmica e massa específica .....	58
<b>5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
5.3.1. Viscosidade dinâmica e massa específica de misturas aquosas binárias e ternárias.....	59
5.3.1.1. Influência da concentração salina sobre a viscosidade dinâmica de misturas ternárias.....	59
5.3.1.2. Influência da concentração salina, temperatura e massa molar sobre a massa específica de misturas ternárias baseadas em sistemas aquosos bifásicos.....	61
5.3.1.3. Influência da temperatura e massa molar sobre a viscosidade dinâmica e massa específica de misturas binárias PEG + H <sub>2</sub> O .....	64
5.3.2. Viscosidade dinâmica e massa específica das fases em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em pH 7,00 .....	68
5.3.2.1. Diagramas de fases .....	68
5.3.2.2. Viscosidade dinâmica e massa específica.....	73
<b>5.4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>
<b>6. CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>86</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>87</b>

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

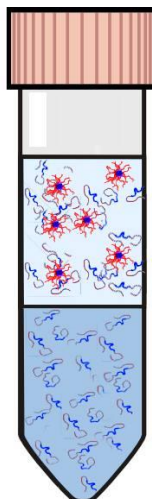
Nos diversos setores industriais, têm sido empregados sistemas formados por mais de uma fase como uma forma de se obter analitos através da técnica de separação/extração e pré-concentração. Neste contexto, a histórica utilização para a produção de urânio e reprocessamento de materiais nucleares do projeto Manhattan (EUA), durante as décadas de 1940 e 1950, é um bom exemplo do uso desta metodologia. Vale destacar também a aplicação nas áreas alimentícia e farmacológica, para a aquisição de bioprodutos com elevado valor agregado. Neste caso, pode-se citar a produção da penicilina com o uso de acetona e a lecitina de soja utilizando o hexano, como solventes extratores nas etapas do processo produtivo.<sup>1-4</sup>

Esta modalidade extrativa, designada por extração líquido-líquido ou extração por solvente, é aplicada devido à versatilidade, seletividade, rendimento e simplicidade operacional elevada garantindo produtos com a pureza adequada. Porém, os solventes orgânicos utilizados apresentam algumas desvantagens como: toxicidade e volatilidade elevadas, capacidade em desnaturar proteínas e possíveis danos ambientais.<sup>1,2,5,6</sup>

Visando contornar esta realidade, os sistemas aquosos bifásicos (SABs), tendo como solutos formadores polímeros e sais inorgânicos dissolvidos em água (componente majoritário), apresentam-se como potenciais sistemas de extração ambientalmente seguros, principalmente por serem de baixo custo, por não serem tóxicos e inflamáveis e pela facilidade de acesso comercial, em consonância com os princípios da química verde.<sup>7,8</sup>

### 1.1. Definições, histórico e aplicações dos SABs

Os SABs podem ser formados espontaneamente por meio da mistura de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente diferentes, a saber: dextrana (Dex) e poli (etileno glicol)/poli (óxido de etileno) (PEG/PEO) ou um polímero e um sal, como: PEG e fosfato de sódio. Estas misturas, a certa composição, faixa específica de temperatura e pressão, separam-se em duas fases límpidas e imiscíveis. Uma das fases é enriquecida em um polímero e a outra é enriquecida por outro polímero (ou sal), como pode ser visto na Figura 1.<sup>8,9</sup>



**Figura 1.** Sistema aquoso bifásico arbitrário formado por copolímero bloco + sal + água. A fase superior é enriquecida pelo copolímero e a inferior, enriquecida pelo sal.

Os SABs possuem vantagens se comparados aos tradicionais sistemas de extração em que se utilizam solventes orgânicos. A água é responsável por amenizar o ambiente, permitindo a segregação de proteínas e biomateriais, preservando suas estruturas moleculares e impedindo a desnaturação. Semelhantemente, os polímeros aplicados em SABs apresentam efeito estabilizador sobre as estruturas das biopartículas e suas atividades biológicas. As tensões interfaciais extremamente baixas, com valores entre  $0,0001$  e  $0,1 \text{ dina.cm}^{-1}$  possibilitam uma transferência de massa eficiente, se comparada aos sistemas água-solventes orgânicos.<sup>8,10,11</sup>

A primeira referência a sistemas líquidos que separam de fase foi reportado por Beijerink em 1896. Ele observou que a mistura de soluções aquosas de gelatina e ágar, ou gelatina e amido solúvel, resultavam em um sistema turvo que separava em duas fases líquidas, onde a fase inferior era enriquecida pelo ágar (ou amido) e a superior por gelatina. Posteriormente, estes sistemas foram estudados minuciosamente por Ostwald e Hertel. Nesta pesquisa foi verificado que amidos de diferentes origens necessitariam de diferentes concentrações para a separação de fase. Dobry e Boyer-Kawenoki estudaram ordenadamente a miscibilidade de muitos pares de diferentes polímeros solúveis em solventes orgânicos e água. Na maioria dos casos observou-se a separação de fase. Desta forma, de trinta e cinco pares de polímeros avaliados, apenas quatro apresentaram soluções homogêneas. Estudos subsequentes de soluções poliméricas orgânicas e aquosas apresentaram evidências confirmativas de que a incompatibilidade de polímeros ocorria de forma generalizada.<sup>12-15</sup>

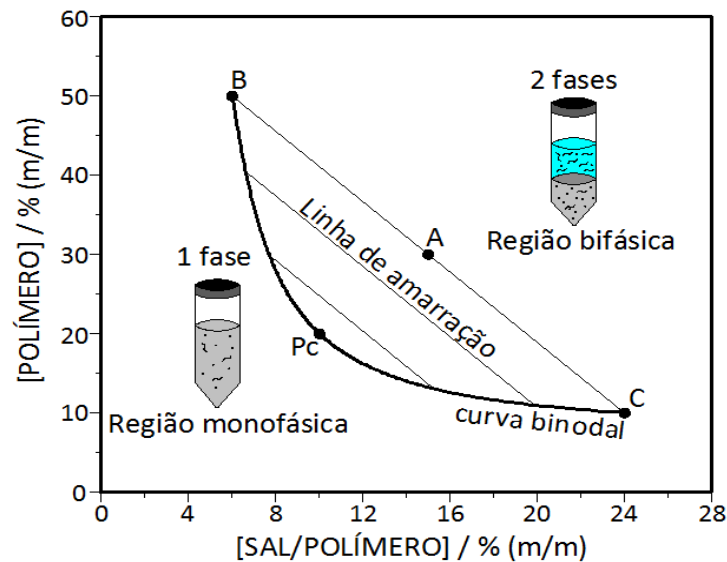
Porém, a comunidade científica só pôde contemplar a importância dos sistemas aquosos bifásicos com os estudos de Per-Åke Albertsson. Inicialmente, Albertsson enfrentava problemas laboratoriais na remoção de cloroplastos adsorvidos, irreversivelmente, na fase estacionária de hidroxapatita em uma coluna cromatográfica, usando soluções de fosfato. Como não obteve êxito, decidiu, por acaso, usar polietilenoglicol no processo. Assim, misturou soluções aquosas de PEG com solução tampão de fosfato de potássio de aproximadamente  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  em sedimentos de hidroxapatita com cloroplastos adsorvidos. Após o repouso da mistura, percebeu que a coloração verde do cloroplasto que estava no sedimento passou a residir completamente na fase líquida acima do tampão de fosfato. Este foi o primeiro experimento em que sistemas aquosos bifásicos são aplicados para a partição de partículas celulares. Em uma de suas pesquisas, por exemplo, separou componentes de partículas de microsomas de cérebro de rato a partir de estruturas de membranas, por aplicação em um sistema aquoso de duas fases formado por dextrana e metilcelulose. Após a separação, foi mostrada por microscopia de elétrons uma elevada concentração das partículas quase sem membranas e ainda, por análise química, foi detectada uma elevação paralela na concentração de RNA (do inglês, *Ribonucleic acid*). Isto mostrou que o RNA estava associado com as partículas da fração de microsomas de cérebro de rato. Nesta, e em diversas publicações sistemáticas, demonstrou que ao misturar quantidades moderadas de polímeros e polieletrólitos/sais de fosfato solúveis em água, ocorria à formação de duas fases ofertando excelentes possibilidades de separação/partição de macromoléculas e partículas biológicas, como: proteínas, nucleoproteínas, vírus e fragmentos celulares.<sup>12,16-22</sup>

Daí em diante, os SABs têm sido amplamente explorados em diversos setores do conhecimento químico e biotecnológico dos centros de pesquisa, na extração/separação de biomoléculas em geral, enzimas, aminoácidos, íons metálicos, corantes, na ciência nanotecnológica, DNA (do inglês, *Deoxyribonucleic acid*) e membranas.<sup>10,12,23-34</sup>

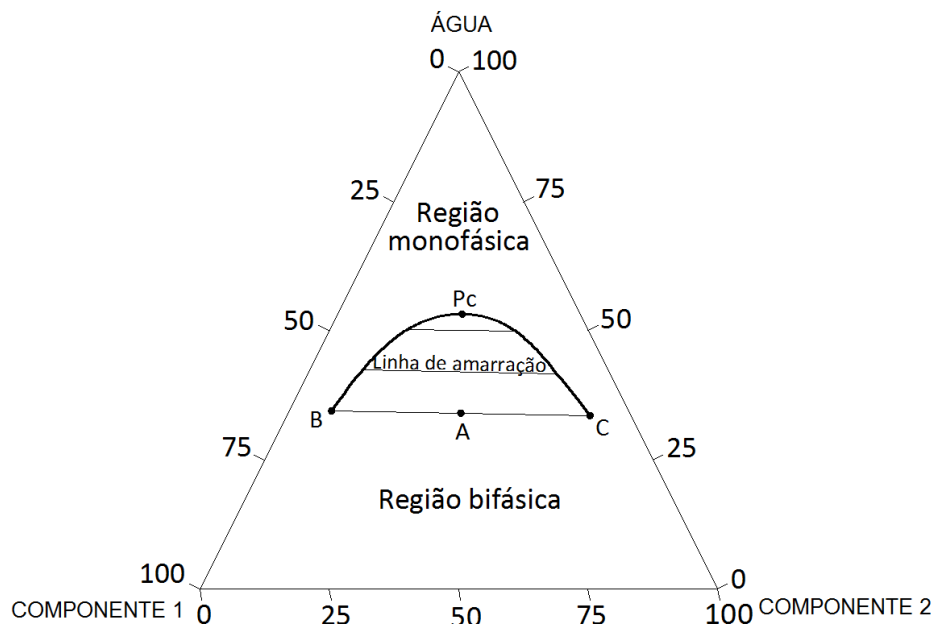
## 1.2. Diagramas de fases

Os SABs normalmente são representados por meio dos diagramas de fases, que podem vir sob duas formas: os diagramas retangulares (Figura 2) e os triangulares

(Figura 3). Estes diagramas representam os SABs em equilíbrio termodinâmico das duas fases e deles podem-se extrair importantes informações acerca da redução da energia livre do sistema e possibilita o entendimento das causas que regem a partição de qualquer partícula nos SABs.



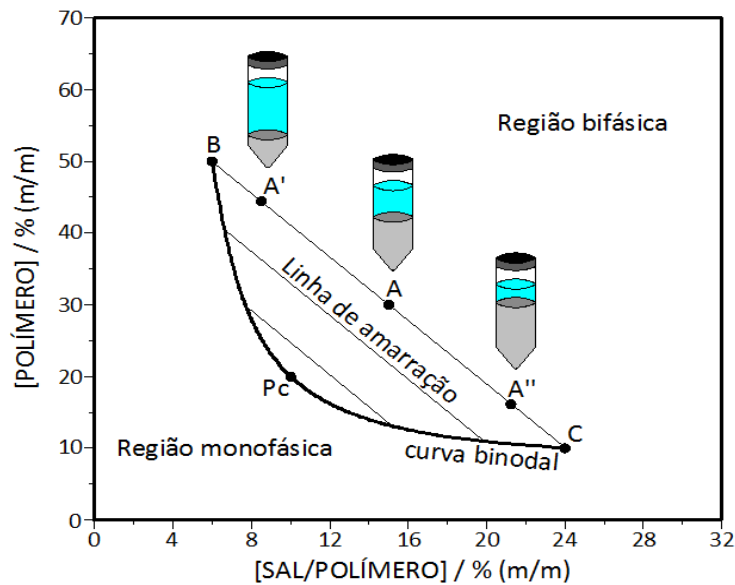
**Figura 2.** Diagrama de fases em coordenadas retangulares para um SAB.



**Figura 3.** Diagrama triangular para um sistema formado por dois componentes quaisquer e água.

No primeiro caso, a abscissa representa à concentração salina (ou de um

polímero, se o sistema for do tipo polímero-polímero-água) e a ordenada à concentração do polímero formador. No segundo caso (Figura 3), os componentes do sistema são representados pelo vértice do triângulo equilátero e, neste gráfico, quaisquer pontos dentro da área retangular representam uma mistura dos três componentes. Para a determinação da composição de cada componente em uma mistura, deve-se traçar uma linha ortogonal ao lado oposto do vértice correspondente. A linha binodal presente nos diagramas dividem as regiões onde a composição de mistura fornece um sistema monofásico e bifásico. As linhas de amarração (LA) (por exemplo: BA'AA''C mostrada na Figura 4 ) são as regressões lineares que unem os pontos de composição global de mistura com os pontos de composição das duas fases em equilíbrio. Assim, quaisquer pontos de mistura bifásica sobre uma mesma linha de amarração apresentarão fases superiores e inferiores com a mesma propriedade intensiva (concentração, volume molar, massa específica) e diferentes propriedades extensivas (volume, massa).<sup>8-10</sup>



**Figura 4.** Variação das propriedades extensivas de um SAB sobre a mesma linha de amarração.

Das linhas de amarração extrai-se um importante parâmetro termodinâmico, o comprimento da linha de amarração (CLA). Por ele, estima-se a diferença entre as propriedades intensivas das fases em equilíbrio, determinadas através da raiz quadrada da soma das subtrações entre as concentrações dos componentes em cada fase.

$$CLA = [(C_p^S - C_p^I)^2 + (C_s^S - C_s^I)^2]^{1/2} \quad (1)$$

O termo  $(C_p^S - C_p^I)$  é a diferença entre a concentração polimérica na fase superior e inferior, respectivamente. Analogamente,  $(C_s^S - C_s^I)$  é a diferença entre a concentração salina na fase superior e inferior.

Como as concentrações são apresentadas em porcentagem em massa (% m/m), o CLA também é indicado em % m/m. Este parâmetro é utilizado muitas vezes para expressar o efeito da composição do sistema sobre o material segregado, e em outras situações para a caracterização dos sistemas no que tange às propriedades físico-químicas de suas fases, como a massa específica e viscosidade. Desta forma, com a elevação do CLA, maior será a diferença entre as fases superiores e inferiores, relativas às propriedades intensivas e, conseqüentemente, a eficiência em processos de extração/partição de qualquer biomaterial.<sup>8,10,11,35</sup>

Um ponto relevante nestes gráficos é o ponto crítico ( $P_c$ ). É encontrado quando as linhas de amarração decrescem em comprimento até que os dois nós coincidirem-se em um único ponto onde o CLA = 0, representando o caso em que as composições e os volumes das fases teoricamente são iguais. Pode ser determinado por tentativa e erro pela adição de um ligeiro excesso de um dos componentes a um sistema monofásico bem próximo da binodal.<sup>9,11</sup>

A inclinação da linha de amarração (ILA) também é uma importante característica em um diagrama de fase e pode ser determinada pela razão das diferenças entre as concentrações poliméricas e salinas (ou polimérica) em cada fase:

$$ILA = \frac{C_p^S - C_p^I}{C_s^S - C_s^I} = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_s} \quad (2)$$

onde,  $\Delta C_p$  é a diferença entre a concentração polimérica na fase superior e inferior, respectivamente. Analogamente, e  $\Delta C_s$  é a diferença entre a concentração salina na fase superior e inferior.

Este parâmetro indica o quanto varia a composição das fases através da mudança de alguma propriedade físico-química, tais como: a temperatura e massa molar. A literatura explica esse comportamento por meio da transposição espontânea de água entre as fases. A título de exemplo, Martins *et al.* e Rodrigues *et al.*, estudaram diagramas de fase de sistemas formados pelos copolímeros L35 + sais de sódio + água e F68 + sais orgânicos e inorgânicos + água. Ambos os autores constataram o fluxo de água da fase

superior para inferior a partir da variação na ILA em diferentes temperaturas.<sup>9, 36-39</sup>

A importância de um diagrama de fase reside no fato da escolha sistemática para trabalhar com processos de extração/partição de materiais de interesse. Sendo assim, atualmente utilizam-se três formas de construção de uma binodal: a titulação turbidimétrica, o método de ponto-nuvem e a análise quantitativa das fases. Este último mostra-se essencial no estudo do comportamento de fase de SABs pela confiabilidade nos resultados determinados, em detrimento dos anteriormente citados. Diversos métodos analíticos para a quantificação dos componentes dos SABs podem ser empregados, como: a espectrofotometria, fotometria e a condutivimetria para a quantificação do sal, a refratometria para a determinação dos polímeros e a liofilização para a água. Em alguns casos, a água é determinada por meio da diferença entre a porcentagem total em massa de componentes e a porcentagem em massa de sal e polímero.<sup>11,35,37-45</sup>

### **1.3. Busca por novas tecnologias de trabalho com SABs**

Os SABs formados por PEG + sais de fosfato (ou dextrana) + água já foram intensamente investigados. O problema acerca desses sistemas, que dificultam uma possível efetivação em escala industrial, está associado ao elevado valor agregado à dextrana e o alto custo de recuperação dos polímeros em processos de cromatografia e ultrafiltração.<sup>12,45,46</sup>

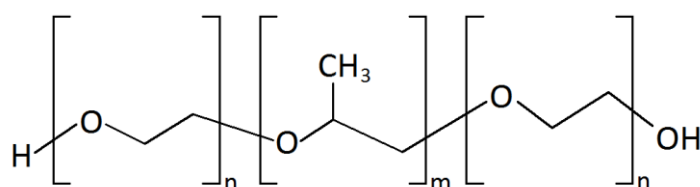
Visando a eliminação desta problemática, duas linhas básicas de pensamento têm sido consideradas no meio científico: a busca por novos materiais formadores e o estudo das propriedades físico-químicas dos SABs. No tocante aos materiais formadores, os polímeros termosseparáveis têm sido utilizados em técnicas de particionamento ampliando as possibilidades de compostos potencialmente aplicáveis. Nesta circunstância, os copolímeros, uma classe de polímeros surfactantes, têm mostrado grande potencialidade na área de partição biomolecular<sup>45</sup>, e a esta, primeiramente, é importante que se faça uma breve explanação.

#### **1.3.1. Copolímeros**

Os copolímeros são macromoléculas sintetizadas pela polimerização simultânea

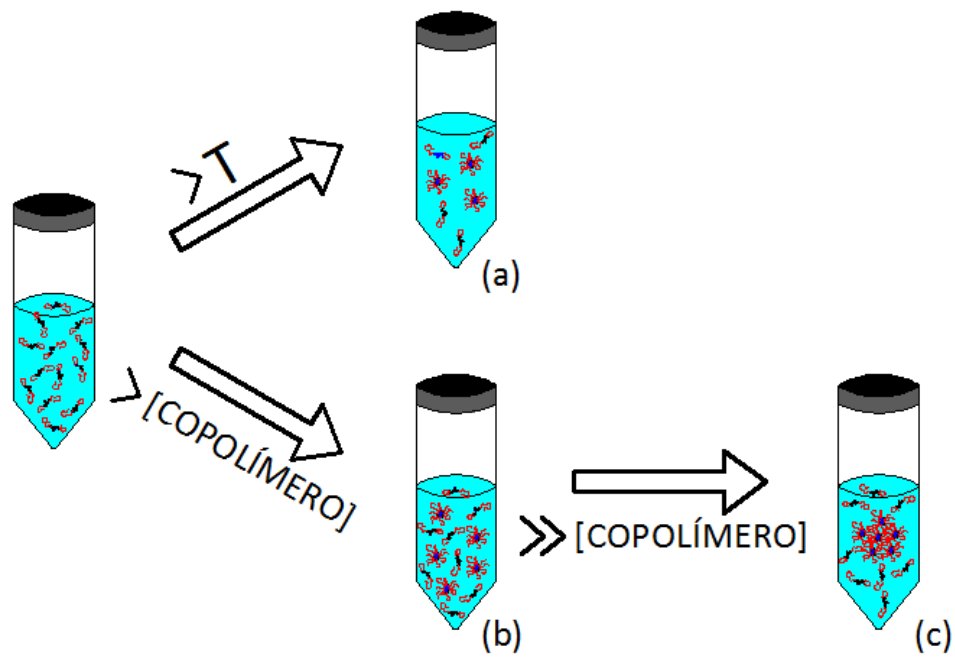
de mais de um tipo de monômero. São chamados copolímeros blocos, pois os monômeros formam blocos de diferentes comprimentos e são incompatíveis. Devido a estrutura deste tipo de macromolécula, a dissolução em água pode acarretar a formação de estruturas micelares.<sup>47</sup>

Como exemplo, destacam-se os copolímeros triblocos não-iônicos (Figura 5) formados a partir dos blocos de PEO (poli (óxido de etileno)) e PPO (poli (óxido de propileno)), cuja variação da razão PPO/PEO e a massa molar (associados ao comprimento dos blocos PEO e PPO) na síntese, resultam em moléculas com importantes propriedades em diversas áreas de tecnologia industrial, como por exemplo: uso em formulações de cosméticos, tintas, solubilização de drogas farmacêuticas, entre outras.<sup>47</sup>

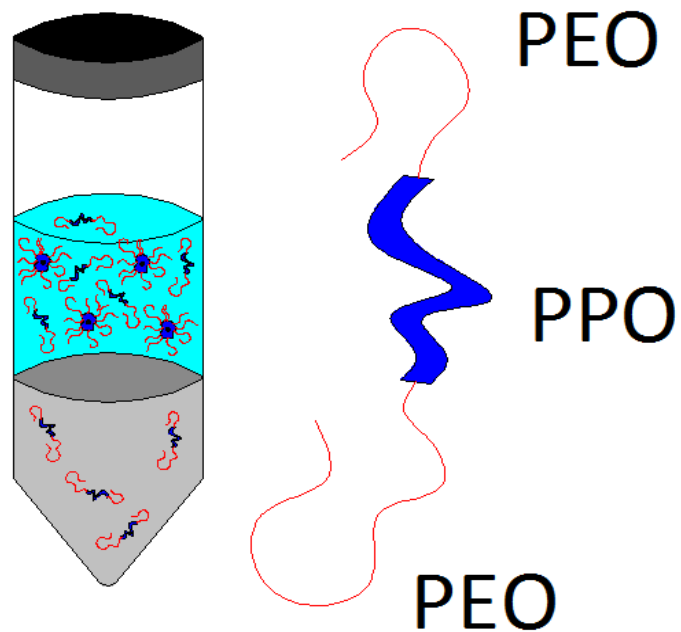


**Figura 5.** Estrutura genérica de um copolímero tribloco onde n e m representam a quantidade da unidade monomérica formadora de cada bloco.

O processo de micelização em copolímeros blocos acontece por associação das moléculas em uma solução diluída em um solvente (Figura 6). À temperatura constante, a micelização pode ocorrer acima de uma determinada concentração, conhecida por concentração micelar crítica (CMC). Elevando-se continuamente a concentração, as micelas podem reordenar-se em uma espécie de rede, acima do que é nomeado de concentração de gel crítica (CGC). De maneira semelhante, a temperatura micelar crítica (TMC) é a temperatura onde há a formação de micelas dos copolímeros blocos quando a concentração é mantida constante.<sup>47,48</sup>



**Figura 6.** Processo de micelização de copolímero blocos em solução. (a) TMC a partir da formação das primeiras micelas com a indução da temperatura. (b) CMC com o aumento da concentração do copolímero. (c) Formação de géis (CGC).



**Figura 7.** SAB com micela e partículas dissolvidas (metais, biomoléculas e moléculas orgânicas), em preto, no núcleo hidrofóbico. À direita pode-se ver o arranjo em blocos da estrutura molecular (PEO-PPO-PEO) do copolímero responsável pela formação da micela.

O diferencial desta classe de copolímeros, no que diz respeito à utilização em SABs (Figura 6), é a sensibilidade quanto às variações de concentrações e temperaturas do sistema em estudo, como supracitado. O ponto de nuvem, definido como a temperatura requerida para os copolímeros separarem de fase em solução aquosa, tem sido um grande aliado na compreensão do comportamento micelar, principalmente quando se compara soluções aquosas de diferentes copolímeros a uma mesma concentração. É constatado que o ponto nuvem varia em uma faixa aproximada de 10 °C para mais de 100 °C dependendo do teor de PEO em várias macromoléculas dessa classe de copolímeros.<sup>47</sup>

Sendo assim, a auto estruturação micelar em um solvente torna-se uma das mais importantes vantagens relacionadas aos copolímeros blocos, devido a sua capacidade em solubilizar substâncias insolúveis e poder estabilizar partículas coloidais ou formar microemulsões.<sup>48</sup>

Levando em consideração essas características, estudos sobre SABs formados por copolímeros têm sido descritos na literatura variando diversas propriedades intrínsecas ao sistema investigado, como as massas molares dos polímeros utilizados, o pH do meio, a temperatura e o efeito dos íons formadores. Em outra vertente, devem-se considerar também os esforços direcionados à partição nesses sistemas, onde núcleos hidrofóbicos formados a partir do processo de micelização podem dissolver biomateriais e íons/complexos metálicos, podendo obter resultados satisfatórios.<sup>1,30,46,49-61</sup>

### **1.3.2. Estudo das propriedades físico-químicas**

Com relação à caracterização físico-química dos SABs, vale destacar que o sucesso laboratorial desta técnica de extração/partição está intimamente relacionado com as propriedades físico-químicas do sistema como um todo. Dadas às circunstâncias, as propriedades físico-químicas são derivações das interações intermoleculares que determinam a repulsão ou atração das partículas formadoras do sistema. Estas interações são responsáveis pelo estado de agregação, ou seja, pelo arranjo energeticamente mais estável para todos os sistemas químicos (sólido, líquido ou gasoso).<sup>62,63</sup> Como estamos restritos ao estado líquido, estas propriedades físico-químicas, tais como, a massa específica e a viscosidade das fases, refletem diretamente as forças intermoleculares que regem os SABs.

O desconhecimento destas propriedades, intrínsecas as fases dos SABs, são a motivação na determinação experimental. A compreensão das interações intermoleculares nesses sistemas via contribuição dos dados experimentais de viscosidade e massa específica, poderão ajudar nos ajustes dos processos de extração, otimizando, assim, o desenvolvimento de modelos para a predição de partições.<sup>64</sup> Sendo assim, é importante a exposição de uma breve descrição sobre as propriedades físico-químicas avaliadas no presente trabalho.

### 1.3.2.1. Viscosidade

A viscosidade de um fluido, tal qual um líquido, é geralmente definida como a resistência ao fluxo deste corpo líquido, oriunda de suas interações intermoleculares. Assim, depreende-se que a parte mais externa do fluido sofre maior deformação que a mais interna, ou seja, um gradiente de deslocamento nomeado por *gradiente de cisalhamento* ( $D$ ) está relacionado à variação da velocidade de deslocamento ( $v$ ) em função da altura da camada molecular ( $r$ ). A força  $F$ , em módulo, aplicada tangencialmente por unidade de área ( $A$ ), para dar partida ao fluxo de uma camada sobre a outra, é chamada força de cisalhamento ou tensão de empuxo ( $\tau$ ). Para fluidos considerados *fluidos newtonianos*, a magnitude do gradiente de cisalhamento é proporcional à tensão de empuxo aplicada.<sup>62,65</sup> Então:

$$D = \frac{dv}{dr} \quad e \quad \tau = \frac{F}{A}, \text{ tem-se } D \propto \tau \quad (3)$$

introduzindo uma constante de proporcionalidade ( $\mu$ ), podemos expressar essa relação, chamada de equação de fluxo de Newton, como:

$$\tau = \mu D \quad (4)$$

assim,

$$\mu = \frac{\tau}{D} \quad (5)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de viscosidade, viscosidade ou viscosidade dinâmica. Sua unidade

é o *poise*.<sup>65</sup> A viscosidade cinemática ( $\nu$ ) pode ser obtida pela razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica ( $\rho$ ), mediante a relação abaixo:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (6)$$

a unidade de medida é o *stoke* (s), sendo muito comum o uso do *centistoke* (cs).

A viscosidade de um fluido pode ser afetada por diversos fatores, tais como: a composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, etc. Portanto, é primordial a garantia e preservação da natureza físico-química de uma substância ou mistura.<sup>62,65</sup>

Gündüz, através de um estudo a partir de soluções aquosas de dextrana e PEG e de misturas ternárias, estimou o comportamento hidrodinâmico aplicando modelagem matemática, determinando os resultados de viscosidade dinâmica para estas soluções. Subsequentemente, avaliou o comportamento viscosimétrico de soluções aquosas de PEG, de albumina de soro bovino e de misturas dos três componentes aplicando modelo matemático. Foi verificada adequação na mistura aquosa de polímeros e proteínas.<sup>66,67</sup>

No campo de aplicação direta, Mutalib *et al.* descobriram um novo sistema de duas fases aquosas composto por um surfactante não iônico e um derivado de amido como potencial recuperador da enzima cutinase. As fases desses SABs foram caracterizadas a partir de medidas de suas massas específicas e viscosidades. Os resultados mostraram que o comprimento da linha de amarração influenciou fortemente a diferença de viscosidade entre as fases, contudo, as massas específicas não foram afetadas significativamente.<sup>68</sup>

### 1.3.2.2. Massa específica

A massa específica ( $\rho$ ) é tradicionalmente definida como a razão entre a massa ( $m$ ) de uma amostra e o seu volume ( $V$ ). Matematicamente, temos:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7)$$

A relação matemática de propriedades extensivas nos diz que a massa específica

independe do tamanho da amostra, analogamente, ela é uma propriedade intensiva.<sup>69</sup> Em sistemas líquidos, aquém das condições críticas, a massa específica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) é dependente somente da temperatura. Tratando-se de soluções, englobando as soluções formadoras de SABs a uma temperatura fixa, a massa específica pode ser expressa em função da composição do sistema, aqui representada pela fração em mol de um dos  $i$  componentes<sup>70</sup>. Assim:

$$\rho(x_i) = \sum_{j=0}^k \alpha_j x_i^j \quad (8)$$

onde  $\alpha_j$  são números que compõem uma curva polinomial de ajuste que relaciona a variável independente fração em mol de um dos componentes em solução do SAB e a variável dependente massa específica.<sup>70</sup>

Santos *et al.*<sup>71</sup>, além de construir diagramas de fase de SABs a partir de PEG 1500 + tiosulfato +  $\text{H}_2\text{O}$ , realizou um estudo sobre a influência da temperatura sobre a massa específica das fases. Foi constatado que o incremento da temperatura conduz a um decréscimo nos valores experimentais da massa específica de ambas as fases e que a da fase inferior aumenta com as concentrações de polímero e sal. A massa específica da fase superior quase independe dos valores de comprimento da linha de amarração dos SABs. Partindo disso, a determinação da massa específica das fases dos SABs serão realizadas em diferentes temperaturas para se avaliar a influência sobre a separação das fases e ainda investigar a distribuição dos sais entre as fases.

Em geral, as propriedades físico-químicas são investigadas em conjunto. A correlação destes dados experimentais serve de base para a predição de possíveis modelagens matemáticas, buscando uma tendência que reforce os futuros processos de separação/extração nos SABs. Esses resultados, em determinadas situações, são associadas com as concentrações dos componentes. Sampaio *et al.*<sup>72</sup>, além da determinação de diagramas de fases de SABs formados por PEG ( $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + NAPA ( $8000$  e  $15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + KCl + água em diferentes pH, construíram um modelo geral de equação linear para cada propriedade físico-química do sistema, determinado experimentalmente. Este modelo equacional foi ajustado inserindo a massa específica e viscosidade dinâmica das fases como função da concentração do PEG, NAPA e pH utilizado. Foi comprovada a concordância entre os valores preditos e experimentais para massa específica e viscosidade dinâmica de todos os sistemas estudados.

Em outro trabalho, Telis-Romero *et al.*<sup>73</sup> perceberam, dentre outros fatos, que misturas ternárias formadas por PEG + fosfato de potássio + água possuem os valores de viscosidade aumentados com a elevação da concentração de PEG e fosfato de potássio no sistema, como uma consequência da redução da concentração de água na mistura. Neste estudo, foram previamente selecionados modelos matemáticos de predição de viscosidade que se ajustaram bem aos sistemas estudados.

Desta forma, nos últimos anos, a literatura têm reportado vários trabalhos em que a massa específica e viscosidade foram determinadas, com os mais diversos aparatos laboratoriais, aumentando as opções de metodologias experimentais para a obtenção dos dados e a importância desta vertente para a indústria biotecnológica.<sup>64,72-78</sup>

Por conseguinte, este trabalho traz à determinação dos dados de equilíbrio de fases de sistemas formados pelo copolímero tribloco não iônico poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno), (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> (L64, 2900 g.mol<sup>-1</sup>) + sais de fosfato de potássio + água em diferentes temperaturas e pH, e a determinação da viscosidade dinâmica e massa específica em misturas aquosas binárias/ternárias e em sistemas bifásicos formados por PEGs (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + sais de fosfato de sódio + água (pH 7,00) em diferentes temperaturas.

#### 1.4. Referências bibliográficas

1. RODRIGUES, G. D.; da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 687-693, 2008.
2. RYDBERG, J.; COX, M.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. Solvent Extraction: Principles and Practice. 2° Ed. New York: Marcel Dekker, 2004. 11 p.
3. RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. *Rev. Virtual Quím.*, **5**, 2-15, 2013.
4. TREYBAL, R. E. Líquid extraction. 1° Ed. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1951 387 p.
5. CLÁUDIO, A. F. M.; FREIRE, M. G.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. P.; COUTINHO, J. A. P. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 39-47, 2010.
6. NAYAK, B.; DAHMOUNE, F.; MOUSSI, K.; REMINI, H.; DAIRI, S.; AOUN, O.; KHODIR, M. Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction of recovery of polyphenols from Citrus sinensis peels. *Food Chem.*, **187**, 507-516, 2015.
7. LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green Chemistry" – Os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quím. Nova*, **26**, 123-129, 2003.
8. da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Sistema aquoso bifásico: Uma alternativa eficiente para extração de íons. *Quím. Nova*, **29**, 1332-1339, 2006.
9. ZASLAVSKY, B. Y. Aqueous two-phase partitioning: Physical chemistry and bioanalytical applications. New York: Marcel Dekker, 1995. 75, 78, 79-82 p.
10. da SILVA, L. H. M., LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Quim. Nova*, **29**, 1345-1351, 2006.
11. HATTI-KAUL, R. Aqueous two-phase Systems: Methods and Protocols. New Jersey: Humana Press. 2000. 2, 14 p.
12. ALBERTSSON, P.-Å. Partition of cell and macromolecules. New York: John Wiley, 1960. 39, 67, 81 p.
13. BEIJERINCK, M. W. Über Emulsionsbildung bei der Vermischung wässriger lösungen gewisser gelatinierender kolloide. *Kolloid Z. Z. Polym.*, **7**, 16-20, 1910.

14. OSTWALD, V. W.; HERTEL, R. H. Kolloidchemische reaktionen zwischen solen und Eiweißkörpern und polymeren Kohlenhydraten. I. *Kolloid Z. Z. Polym.*, **47**, 258-268, 1929.
15. OSTWALD, V. W.; HERTEL, R. H. Kolloidchemische reaktionen zwischen solen und Eiweißkörpern und polymeren Kohlenhydraten. II. *Kolloid Z. Z. Polym.*, **47**, 357-370, 1929.
16. TISELIUS, A.; PORATH, J.; ALBERTSSON, P.-Å. Separation and fractionation of macromolecules and particles. *Science*, **141**, 13-20, 1963.
17. WALTER, H; BROOKS, D; FISHER, D. Partitioning in aqueous two-phase systems. Theory, methods, uses and applications to biotechnology. United Kingdom Edition. London: Academic Press Inc. Ltda. 1985. 2 p.
18. ALBERTSSON, P.-Å.; FRICK, G. Partition of virus particles in a liquid two-phase system. *Biochim. Biophys. Acta*, **37**, 230-237, 1960.
19. PHILIPSON, L.; ALBERTSSON, P. -A.; FRICK, G. The purification and concentration of viruses by aqueous polymer phase systems. *Virology*, **11**, 553-571, 1960.
20. ALBERTSSON, P. -A. Fractionation of particles and macromolecules in aqueous two-phase systems. *Biochem. Pharmacol.*, **5**, 351-358, 1961.
21. ALBERTSSON, P. -A.; HANZON, V.; TOSCHI, G. Isolation of Ribonucleoprotein particles from Rat brain Microsomes by a Liquid Two-phase System. *J. Ultrastruct. Res.*, **2**, 366-372, 1959.
22. ALBERTSSON, P. -A. Particle fractionation in liquid two-phase systems. *Biochim. Biophys. Acta*, **27**, 378-395, 1958.
23. NASCIMENTO, K. S.; AZEVEDO, A. M.; CAVADA, B. S.; AIRES-BARROS, M. R. Partitioning of Canavalia brasiliensis Lectin in Polyethylene Glycol - Sodium Citrate Aqueous Two-Phase Systems. *Sep. Sci. Technol.*, **45**, 2180-2186, 2010.
24. NASCIMENTO, K. S.; ROSA, P. A. J.; CAVADA, B. S.; AZEVEDO, A. M.; AIRES-BARROS, M. R. Partitioning and recovery of Canavalia brasiliensis lectin by aqueous two-phase systems using design of experiments methodology. *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 48-54, 2010.
25. MOKHTARANI, B.; MORTAHEB, H. R.; MAFI, M.; AMINI, M. H. Partitioning of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactalbumin in aqueous two-phase systems of polyvinylpyrrolidone and potassium phosphate. *J. Chromatogr. B*, **879**, 721-726, 2011.
26. HAGHTALAB, A.; MOKHTARANI, B.; MAURER, G. Experimental results and thermodynamic modeling of the partitioning of lysozyme, bovine serum albumin, and  $\alpha$ -

amylase in aqueous two-phase systems of PEG and ( $K_2HPO_4$  or  $Na_2SO_4$ ). *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1170-1177, 2003.

27. NEGRETE, A.; LING, T. C.; LYDDIATT, A. Aqueous two-phase recovery of bionanoparticles: a miniaturization study for the recovery of bacteriophage T4. *J. Chromatogr. B*, **854**, 13-19, 2007.

28. EVERBERG, H.; CLOUGH, J.; HENDERSON, P.; JERGIL, B.; TJEMELD, F.; RAMIREZ, I. B.-R. Isolation of *Escherichia coli* inner membranes by metal affinity two-phase partitioning. *J. Chromatogr. A*, **1118**, 244-252, 2006.

29. FRERIX, A.; SCHÖNEWALD, M.; GEILENKIRCHEN, P.; MÜLLER, M.; KULA, M.-R.; HUBBUCH, JÜRGEN. Exploitation of the coil-globule plasmid DNA transition induced by small changes in temperature, pH salt, and poly (ethylene glycol) compositions for directed partitioning in aqueous two-phase systems. *Langmuir*, **22**, 4282-4290, 2006.

30. da SILVA, L.H.M.; da SILVA, M. C. H.; JÚNIOR, J. A.; MARTINS, J. P.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Hydrophobic effect on the partitioning of  $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$  and  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. *Sep. Purif. Technol.*, **60**, 103-112, 2008.

31. MAGESTE, A.B.; LEMOS, L. R.; FERREIRA, G. M. D.; da SILVA, M. 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. *J. Chromatogr. A*, **1216**, 7623-7629, 2009.

32. KAMMOUN, R.; CHOUAYEKH, H.; ABID, H.; NAILI, B.; BEJAR, S. Purification of CBS 819.72  $\alpha$ -amylase by aqueous two-phase systems: Modelling using Response Surface Methodology. *Bioch. Eng. J.*, **46**, 306-312, 2009.

33. BERGGREN, K.; WOLF, A.; ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. A.; TJERNELD, F. The surface exposed amino acid residues of monomeric proteins determine the partitioning in aqueous two-phase systems. *Bba-Protein Struct M*, **1596**, 253-268, 2002.

34. ZASLAVSKY, A.; GULYAEVA, N.; ZASLAVSKY, B. Peptides partitioning in an aqueous dextran-polyethylene glycol two-phase system. *J. Chromatogr. B*, **743**, 271-279, 2000.

35. SAMPAIO, V. S.; BONOMO, R. C. F.; MONTEIRO FILHO, E. S.; MINIM, V. P. R.; MINIM, L. A. Physical Properties and Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Containing Poly(ethylene glycol) + Potassium Chloride + Sodium Polyacrylate. *J. Chem. Eng. Data*. **57**, 3651-3657, 2012.

36. BARBOSA, A. A. **Obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos formados por PEG, sulfato e água e partição de antocianina do Jamelão.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013. 8-9 p.
37. MARTINS, J. P.; MAGESTE, A. B.; da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; PATRÍCIO, P. R.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 2891–2894, 2009.
38. RODRIGUES, G. D.; TEIXEIRA, L. S.; FERREIRA, G. M. D.; da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; CARVALHO, R. M. M. Phase diagrams of aqueous two-phase systems with organic salts and F68 triblock copolymer at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1158–1165, 2010.
39. LEMOS, L. R.; SANTOS, I. J. B.; RODRIGUES, G. D.; FERREIRA, G. M. D.; da SILVA, L. H. M.; da SILVA, M. C. H.; CARVALHO, R. M. M. Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by L35 and salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1193–1199, 2010.
40. BERGGREN, K.; JOHANSSON H. -O.; TJERNELD, F. Effects of salts and the surface hydrophobicity of proteins on partitioning in aqueous two-phase systems containing thermoseparating ethylene oxide-propylene oxide copolymers. *J. Chromatogr. A*, **718**, 67-79, 1995.
41. SVENSSON, M.; LINSE, P.; TJERNELD, F. Phase behavior in aqueous two phase systems containing micelle-forming block copolymers. *Macromolecules*, **28**, 3597-3603, 1995.
42. SVENSSON, M.; JOABSSON, F.; LINSE, P.; TJERNELD, F. Partitioning of hydrophobic amino acids and oligopeptides in aqueous two-phase system containing self-associating block copolymers. Effects of temperature, salts and surfactants. *J. Cromatogr. A*, **761**, 91-101, 1997.
43. SVENSSON, M.; BERGGREN, K.; VEIDE, A.; TJERNELD, F. Aqueous two phase system containing self-associating block copolymers partitioning of hydrophilic and hydrophobic biomolecules. *J. Cromatogr. A*, **839**, 71-83, 1999.
44. -MOATTAR, M. T. Z.; GASEMI, J. Liquid-Liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium dihydrogen phosphate or

diammonium hydrogen phosphate. Experiment and correlation. *Fluid Phase Equilib.*, **198**, 281-291, 2002.

45. SVENSSON, M.; JOABSSON, F.; LINSE, P. TJERNELD, F. Partitioning of hydrophobic amino acids and oligopeptides in aqueous two-phase system containing self-aggregating block copolymer. Effects of temperature, salts and surfactants. *J. Chromatogr. A*, **761**, 91-101, 1997.

46. da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; AMIM JÚNIOR, J.; GUIMARÃES, R. O.; MARTINS, J. P. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymer L35 and F68 with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, or MgSO<sub>4</sub>. *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 2260–2264, 2006.

47. ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T. A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids. Surf., A*, **96**, 1-46, 1995.

48. HAMLEY, I. W. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press, New York, 1998. 131 p.

49. DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. C. H.; MESQUITA, A. F.; NASCIMENTO, K. S.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1457-1461, 2005.

50. RODRIGUES, G. D.; da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; TEIXEIRA, L. S.; ANDRADE, V. M. Liquid-liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64, poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide), with sulfate salts from (278.15 to 298.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 1894-1898, 2009.

51. MARTINS, J. P.; MAGESTE, A. B.; da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; PATRÍCIO, P. R.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 2891–2894, 2009.

52. RODRIGUES, G. D.; TEIXEIRA, L. S.; FERREIRA, G. M. D.; da SILVA, M. C. H.; da SILVA, L. H. M.; CARVALHO, R. M. M. Phase diagrams of aqueous two-phase systems with organic salts and F68 triblock copolymer at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1158–1165, 2010.

53. LEMOS, L. R.; SANTOS, I. J. B.; RODRIGUES, G. D.; FERREIRA, G. M. D.; da SILVA, L. H. M.; da SILVA, M. C. H.; CARVALHO, R. M. M. Phase compositions of aqueous two-phase

systems formed by L35 and salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1193–1199, 2010.

54. FARIA, D. N.; da SILVA, A. S.; VIRTUOSO, L. S.; NASCIMENTO, K. S.; NAGANO, C. S.; MESQUITA, A. F. Aqueous Two-Phase Systems of Mixture of Triblock Copolymer (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> (L64) and Sulfate Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **60**, 1722-1726, 2015.

55. HARAGUCHI, L. H.; MOHAMED, R. S.; LOH, W.; PESSÔA FILHO, P. A. Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate *Fluid Phase Equilib.*, **215**, 1–15, 2004.

56. PATRÍCIO, P. R.; MESQUITA, M. C.; da SILVA, L. H. M.; da SILVA, M. C. H. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt (II), iron (III) and nickel (II) extraction: A green chemistry approach. *J. Hazard. Mater.*, **193**, 311-318, 2011.

57. RODRIGUES, G. D.; LEMOS, L. R.; da SILVA, L. H. M.; da SILVA, M. C. H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *J. Chromatogr. A*, **1279**, 13-19, 2013.

58. de LEMOS, L. R.; CAMPOS, R. A.; RODRIGUES, G. D.; da SILVA, L. H. M.; da SILVA, M. C. H. Green separation of Cooper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.*, **115**, 107-113, 2013.

59. PERSSON, J.; JOHANSSON, H. -O.; GALAEV, I.; MATTIASSON, B.; TJERNELD, F. Aqueous polymer two-phase systems formed by new thermoseparating polymers. *Bioseparation*, **9**, 105–116, 2000.

60. ALRED, P. A.; KOZLOWSKI, A.; HARRIS, J. M.; TJERNELD, F. Application of temperature-induced phase partitioning at ambient temperature for enzyme purification. *J. Chromatogr. A*, **659**, 289–298, 1994.

61. DEMBCZYNSKY, R.; BIALAS, W.; JANKOWSKY, T. Partitioning of Lysozyme in Aqueous Two-Phase Systems Containing Ethylene Oxide-Propylene Oxide Copolymer and Potassium Phosphates. *Food. Bioprod. Process.* **91**, 292-302, 2013.

62. NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. Porto Alegre, RS: Artmed S.A., 2002. 14, 237-238 p.

63. ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed. London: Academic Press, 2011. 3 p.

64. MEI, L.-H.; LIN, D.-Q.; ZHU, Z.-Q.; HAN, Z.-X. Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol + Salt + Water Systems at 20 °C. *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 1168-1171, 1995.
65. MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 41 p.
66. GÜNDÜZ, U. Viscosity prediction of polyethylene glycol dextran–water solutions used in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B*, **743**, 181-185, 2000.
67. GÜNDÜZ, U. Evaluation of viscosities of aqueous two-phase systems containing protein. *J. Chromatogr. B*, **807**, 157-161, 2004.
68. MUTALIB, F. A. A.; JAHIM, J. M.; BAKAR, F. D. A., MOHAMMAD, A. W. M., HASSAN, O. Characterisation of new aqueous two-phase systems comprising of Dehypon®LS54 and K4484®Dextrin for potencial cutinase recovery. *Sep. Purif. Technol.*, **123**, 183–189, 2014.
69. ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3° Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 32 p.
70. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D.; Molecular Thermodynamics. Sausalito, Califórnia: University Science Books, 1999. 427 p.
71. 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 PEO 1500 + Thiosulfate + H<sub>2</sub>O at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 274–279, 2012.
72. SAMPAIO, V. S.; BONOMO, R. C. F.; MONTEIRO FILHO, E. S.; MINIM, V. P. R.; MINIM, L. A. Physical Properties and Liquid–Liquid Equilibrium of Aqueous Two- Phase Systems Containing Poly(ethylene glycol) + Potassium Chloride + Sodium Polyacrylate. *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 3651-3657, 2012.
73. ROMERO, J. T.; COIMBRA, J. S.; GABAS, A. L.; ROJAS, E. E. G.; MINIM, L. A.; TELIS, V. R. N. Dynamic of Binary and Ternary Mixtures Containing Poly(Ethylene Glycol), Potassium Phosphate, and Water. *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1340-1343, 2004.
74. SARAVANAN, S.; REENA, J. A.; RAO, J. R.; MURUGESAN, T.; NAIR, B. U. Phase Equilibrium Compositions, Densities, and Viscosities of Aqueous Two-Phase Poly(ethylene glycol) + Poly(acrylic acid) System at Various Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1246-1249, 2006.

75. MURUGESAN, T.; PERUMALSAMY, M. Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol 2000 + Salt + Water Systems from (298.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1290-1293, 2005.
76. REGUPATHI, I.; MURUGESAN, S.; ARAMESH, S. P.; GOVINDARAJAN, R.; THANABALAN, M. Densities and Viscosities of Poly(ethylene glycol) 4000 + Diammonium HydrogenPhosphate + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 1100-1106, 2009.
77. SILVA, R. M. M.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R.; ROJAS, E. E. G.; DA SILVA, L. H. M.; MINIM, V. P. R. Density, Electrical Conductivity, Kinematic Viscosity, and Refractive Index of Binary Mixtures Containing Poly (ethylene glycol) 4000, Lithium Sulfate, and Water at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1567-1570, 2007.
78. MINIM, L. A. BONOMO, R. C. F.; AMARAL, I. V.; REIS, M. F. T.; OLIVEIRA, A. A. A.; MINIM, V. P. R. Density and Viscosity of Binary and Ternary Mixtures of Poly(ethylene glycol) and Poly(acrylic acid, sodium salt) at Temperatures of (288.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 2328-2332, 2010.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

- Determinar dados de equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos formados pelo copolímero tribloco L64 e sais de fosfato de potássio em pH 7,00 e 12,00 nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C;
- Avaliar a viscosidade dinâmica e massa específica de soluções binárias (PEG + água) e ternárias (PEG + sais de fosfato de sódio + água em pH 7,00) e em SABs em diferentes temperaturas.

### 2.2. Específico

- Estudar o efeito da temperatura sobre o diagrama de fases do sistema L64 + sais de fosfato de potássio + água mantendo constante o pH e ainda, investigar o efeito do pH no sistema a uma mesma temperatura;
- Investigar a influência da massa molar sobre a massa específica e a viscosidade dinâmica de soluções aquosas de PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) e examinar a influência da temperatura sobre cada conjunto de solução;
- Avaliar a influência da concentração do sal de fosfato de sódio e massa molar a uma solução aquosa de PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) sobre a viscosidade dinâmica mantendo a temperatura constante. Determinar a massa específica de cada solução de PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) dopada com sal de fosfato em diferentes temperaturas (25,0 e 40,0 °C);
- Explorar a influência do comprimento da linha de amarração (CLA) sobre a viscosidade dinâmica da fase superior e ainda, sobre a diferença das massas específicas das fases em diferentes temperaturas (25,0 e 40,0 °C) de SABs formados por PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + sais de fosfato de sódio + água (pH 7,00). Avaliar o efeito da massa molar sobre as propriedades físico-químicas determinadas a temperatura constante.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL**

#### **3.1. Materiais e reagentes**

As especificações acerca dos materiais e reagentes utilizados serão detalhadas nos devidos subitens de cada parte deste trabalho.

#### **3.2. Instrumentação**

Os equipamentos para a determinação dos diagramas de fases e determinação das propriedades físico-químicas estão presentes em cada parte deste trabalho.

Para a obtenção da estabilidade termodinâmica dos sistemas aquosos bifásicos para a determinação dos diagramas de fase e da massa específica foram utilizados banhos termoestabilizados com precisão de 0,1 °C (Quimis®; Nova ética, modelo: 521-2D; Nova ética, modelo: 521-3D). Para a determinação da massa específica das misturas binárias e ternárias, foi análogo.

Para as medidas de pH das soluções tampão, foram utilizados pHmetros digitais [Del Lab, modelo: DLA-PH (precisão de 0,001); MS TECNOPON, modelo: mPA 210 (precisão de 0,005)]

## **4. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> (L64) + SAIS DE FOSFATO EM DIFERENTES TEMPERATURAS E pH**

### **4.1. INTRODUÇÃO**

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) podem ser formados a partir da mistura de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente diferentes ou um polímero e um sal específico a uma determinada concentração. Albertsson foi o pioneiro em apresentar esta metodologia à comunidade acadêmica na década de 1950 ao isolar biomateriais, evidenciando a potencialidade dos SABs.<sup>1,2</sup>

A maioria dos trabalhos relatando sistemas bifásicos é formada por Poli (etileno glicol) (PEG) + dextrana (ou sais) + água. A utilização de sistemas formados por sais são atraentes devido ao baixo custo, elevada diferença de densidade entre as fases e baixa viscosidade associada, diferentemente dos sistemas em que há a dextrana como componente. Apesar disso, além do polissacarídeo possuir elevado custo, os processos cromatográficos e de ultrafiltração para a reciclagem dos polímeros são dispendiosos, inviabilizando a utilização desses SABs em escala industrial.<sup>3,4</sup>

Contrapondo esta realidade, outros tipos de SABs baseados em uma classe de polímeros termossensíveis estão sendo estudados. Eles são formados a partir da polimerização de mais de um tipo de monômero gerando blocos de diferentes comprimentos e incompatíveis. Como exemplo, tem-se o copolímero tribloco denotado por PEO-PPO-PEO (PEO – poli (óxido de etileno); PPO – poli (óxido de etileno)), cuja variação da composição dos blocos resulta na construção de moléculas com propriedades excelentes. Os baixos pontos de nuvem – temperatura na qual o copolímero separa da água – são os atrativos para a construção e aplicação desta nova classe sistemas aquosos bifásicos, pois a elevação da concentração ou a indução da temperatura possibilita a formação de núcleos micelares hidrofóbicos, onde solutos de natureza hidrofóbica podem ser dissolvidos. Neste contexto, podemos destacar diversos estudos acerca do comportamento de fase e aplicação desses SABs em processos de partição de biomoléculas, metais e íons complexos.<sup>5-20</sup>

O copolímero tribloco não iônico poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno),  $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$  (L64), possui uma composição de 40 % m/m em PEO e possui um ponto de nuvem de 58 °C (solução aquosa a 1 %). Atualmente, este copolímero vem sendo estudado na viabilização de sistemas aquosos bifásicos e na aplicação em extração/partição, como por exemplo, na partição de insulina e em diversas formas de extrações de íons metálicos, mostrando a importância na obtenção de dados de equilíbrio de fases de sistemas formados pelo L64.<sup>5,7,21-25</sup>

Neste trabalho, dados de equilíbrio líquido-líquido de SABs formados por L64 +  $KH_2PO_4/K_2HPO_4 + H_2O$  em pH 7,00 e L64 +  $K_2HPO_4/KOH + H_2O$  em pH 12,00 foram determinados nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C. Foram avaliados o efeito da temperatura e pH sobre o diagrama de fases.

## **4.2. SESSÃO EXPERIMENTAL**

### **4.2.1. Materiais**

O copolímero L64, de massa molar  $2900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foi comprado da Sigma Aldrich® (EUA). Fosfato monobásico de potássio,  $KH_2PO_4$  ( $136,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), e Fosfato dibásico de potássio anidro,  $K_2HPO_4$  ( $174,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), foram obtidos da AMRESCO®. A base hidróxido de potássio (KOH) em pó com teor mínimo de 85 % foi obtida da Vetec® com teor mínimo de 85 %. Todos os reagentes empregados no presente trabalho foram de grau analítico e não sofreram alteração desde a recepção. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade de  $17 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  a 25 °C) de um sistema de purificação de osmose reversa (Quimis®).

### **4.2.2. Procedimento experimental**

Os sistemas bifásicos formados por L64 +  $KH_2PO_4/K_2HPO_4 + H_2O$  em pH 7,00 e L64 +  $K_2HPO_4/KOH + H_2O$  em pH 12,00 foram preparados em tubos cônicos com tampas de 15 mL, através da pesagem de soluções aquosas dos tampões, do copolímero e água, na composição apropriada, em uma balança analítica (RADWAG, AS220/C/2 com precisão de 0,0001 g). Para a solução tampão neutra (pH 7,00), foi usado os sais  $KH_2PO_4/K_2HPO_4$  com uma razão em massa de 0,55. Para a solução tampão básica (pH

12,00), foi usado a razão em massa  $K_2HPO_4/KOH$  de 3,3750. Cerca de 10 g de cada sistema foi preparado, agitado e inserido em um banho termoeletrizado (Nova ética modelo: 521-2D com precisão de 0,1 °C) por um tempo mínimo de 48 horas para a separação e percepção de duas fases límpidas nas temperaturas de trabalho (5,0; 15,0 e 25,0 °C). Para acelerar o processo de separação das fases, alguns dos sistemas foram inseridos em uma centrífuga (REVAN, modelo: MCR) por cerca de 45 min a 7500 rpm antes de serem colocados no banho termoeletrizado. Posteriormente, as fases superiores e inferiores foram coletadas com o auxílio de uma micropipeta e seringas hipodérmicas de 5 mL com agulhas, respectivamente.

#### 4.2.3. Construção dos diagramas de fase

O sal foi determinado por condutivimetria (Gehaka, CG 2000, Brazil) com o eletrólito na faixa de ( $10^{-3}$  a  $10^{-2}$ ) % m/m. As soluções salinas apresentaram a mesma condutividade na água e em soluções de polímeros diluídas. A concentração do copolímero tribloco L64 foi determinada por refratometria a 26,0 °C usando um refratômetro digital Abbe (modelo: AR2008, A. KRÜSS Optronic GmbH). Como o índice de refração de uma fase é dependente da concentração total de componentes, a concentração do copolímero foi obtida a partir da subtração da composição total da fase (obtida por índice de refração) pela concentração salina obtida por condutivimetria. O teor de água foi determinado pela diferença entre a concentração total ( $100w_{total}$ ) e as concentrações de cada componente, em % m/m ( $100w_a = 100w_{total} - 100w_1 - 100w_2$ ), em que:  $w_a$ ,  $w_1$  e  $w_2$  representam as frações em massa de água, sal e polímero, respectivamente. As quantificações foram realizadas em duplicata e triplicata.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições das fases expressas em percentagem em massa (% m/m) para os SABs formados pelo copolímero tribloco L64 +  $KH_2PO_4/K_2HPO_4$  +  $H_2O$  em pH 7,00 e L64 +  $K_2HPO_4/KOH$  +  $H_2O$  em pH 12,00 nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C podem ser vistos nas Tabelas 1 e 2.

A concentração do polímero utilizado nas fases superiores desses SABs é elevada

se comparado aos sistemas à base de poli (etileno glicol), sais de fosfato e dextrana tradicionalmente estudados. Este fato pode estar relacionado à porção hidrofóbica central desta macromolécula, ou seja, na conduta preferencial em se auto-organizar formando micelas, expulsando moléculas de água com o aumento da concentração ou temperatura.<sup>5,13,26</sup> Conforme o sistema, três ou quatro comprimentos de linha de amarração (CLA) foram determinadas. Cada linha de amarração (LA) foi obtida a partir da regressão linear dos pontos de composição global, das fases inferiores e superiores.

**Tabela 1.** Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas formados por L64 + sais de fosfato de potássio + água em pH 7,00 nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C.

LA	CLA	Composição global			Fase superior			Fase inferior		
		100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>
<b>5,0 °C</b>										
<b>1</b>	31,59	17,46	7,50	75,04	30,33	2,89	66,78	0,71	13,89	85,40
<b>2</b>	38,17	19,52	8,50	71,98	35,98	2,42	61,60	0,39	16,20	83,41
<b>3</b>	44,92	20,56	9,48	69,96	42,65	1,87	55,48	0,54	17,51	81,95
<b>4</b>	49,01	21,68	10,49	67,83	46,02	1,63	52,35	0,30	19,28	80,42
<b>15,0 °C</b>										
<b>1</b>	40,54	19,30	8,26	72,44	40,61	2,95	56,44	1,39	13,19	85,42
<b>2</b>	46,55	20,32	8,81	70,87	45,18	2,43	52,39	0,12	14,10	85,78
<b>3</b>	53,42	21,54	9,29	69,17	52,04	1,85	46,11	0,19	14,72	85,09
<b>4</b>	57,49	22,37	9,94	67,69	57,06	1,47	41,47	1,36	15,72	82,92
<b>25,0 °C</b>										
<b>1</b>	40,45	17,65	8,05	74,30	40,17	3,20	56,63	0,58	11,47	87,95
<b>2</b>	48,91	18,53	8,69	72,78	48,63	2,68	48,69	0,69	12,40	86,91
<b>3</b>	54,85	19,50	9,54	70,96	54,07	1,73	44,20	0,43	13,18	86,39
<b>4</b>	59,76	20,33	9,98	69,69	58,79	1,51	39,70	0,37	14,10	85,53

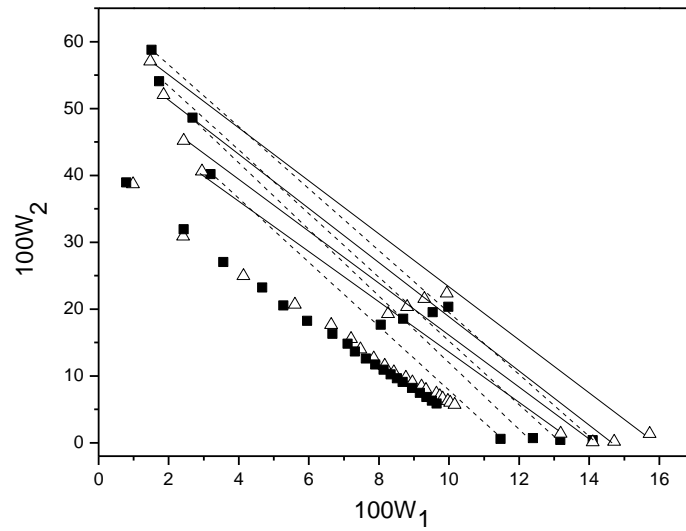
O desvio padrão das concentrações dos componentes para os sistemas não foram maiores que 2,27 %.

**Tabela 2.** Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas formados por L64 + sais de fosfato de potássio + água em pH 12,00 nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C.

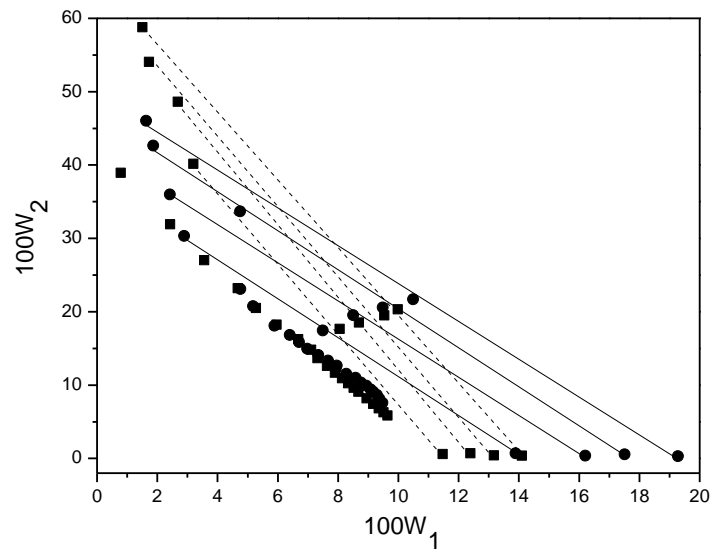
LA	CLA	Composição global			Fase superior			Fase inferior		
		100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>
<b>5,0 °C</b>										
1	26,39	16,13	6,96	76,91	31,45	2,18	66,37	6,08	9,46	84,46
2	29,86	17,53	7,49	74,98	35,13	1,83	63,04	6,58	10,54	82,88
3	38,55	19,45	8,53	72,02	42,76	1,40	55,84	5,82	12,42	81,76
4	43,48	20,50	9,46	70,04	48,29	1,21	50,50	6,53	13,34	80,13
<b>15,0 °C</b>										
1	34,97	16,19	7,01	76,80	37,70	1,86	60,44	3,47	9,08	87,45
2	38,26	17,52	7,51	74,97	42,38	1,57	56,05	5,12	10,25	84,63
3	47,62	19,52	8,48	72,00	50,95	1,18	47,87	4,69	12,46	82,85
4	57,46	20,94	9,48	69,58	59,60	1,06	39,34	3,87	15,03	81,10
<b>25,0 °C</b>										
1	27,48	16,16	6,96	76,88	30,66	3,96	65,38	3,62	8,84	87,54
2	49,75	17,45	7,49	75,06	50,72	1,67	47,61	1,60	9,58	88,82
3	54,68	18,44	8,00	73,56	54,54	1,50	43,96	0,86	11,93	87,21

O desvio padrão das concentrações dos componentes para os sistemas não foram maiores que 1,95 %.

Valem destacar o teor elevado de água em ambas as fases, principalmente nas fases superiores. Ao se comparar sistemas com composições globais próximas em cada uma das Tabelas 1 e 2, é notória a redução do teor de água na fase superior à medida que a temperatura se eleva. O efeito do aumento da temperatura sobre o diagrama de fases do L64 + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 pode ser visto nas Figuras 8 e 9. São perceptíveis que o aumento da temperatura causa elevação na área bifásica, justificando um processo endotérmico de separação de fase, Figuras 8 e 9.

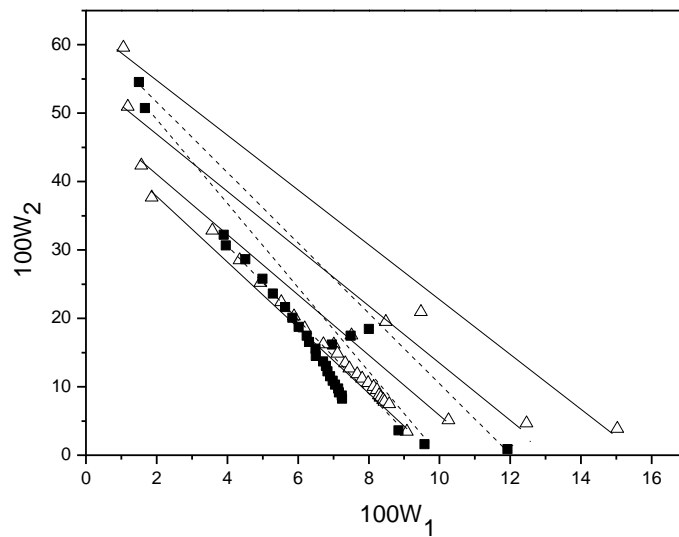


**Figura 8.** Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase do sistema formado por L64 +  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00. 15,0 °C ( $\Delta$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ).

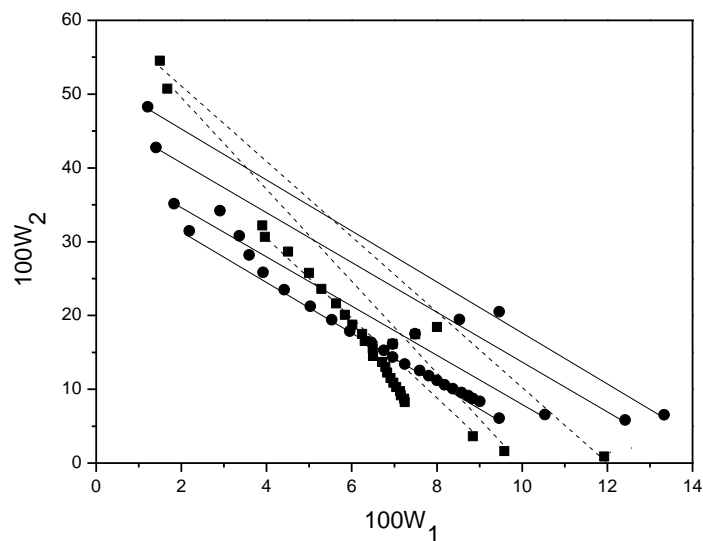


**Figura 9.** Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase do sistema formado por L64 +  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00. 5,0 °C ( $\bullet$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ).

Para o sistema L64 +  $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KOH}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em pH 12,00 o efeito do aumento da temperatura podem ser vistos nas Figuras 10 e 11.



**Figura 10.** Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase do sistema formado por L64 +  $K_2HPO_4/KOH$  +  $H_2O$  em pH 12,00. 15,0 °C ( $\Delta$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ).



**Figura 11.** Efeito da temperatura sobre o diagrama de fase para o Sistema L64 +  $K_2HPO_4/KOH$  +  $H_2O$  em pH 12,00. 5,0 °C ( $\bullet$ ) e 25,0 °C ( $\blacksquare$ ).

Observando a Figura 10, é também nítida a expansão da área bifásica com a elevação da temperatura principalmente na parte inferior do diagrama. A comparação análoga apresentada na Figura 11 corrobora esse resultado, caracterizando um processo endotérmico de separação de fase. Este resultado está em comum acordo com diversos trabalhos apresentados na literatura em que se faz uso de copolímeros bloco.<sup>16,23,7,17</sup>

O efeito da temperatura também pode ser avaliado a partir do cálculo da

inclinação da linha de amarração (ILA). Definida como sendo a razão:

$$ILA = \frac{\Delta C_P}{\Delta C_S} \quad (9)$$

onde  $\Delta C_P$  e  $\Delta C_S$  são as diferenças entre as composições de polímero e sal nas fases superiores e inferiores, respectivamente.

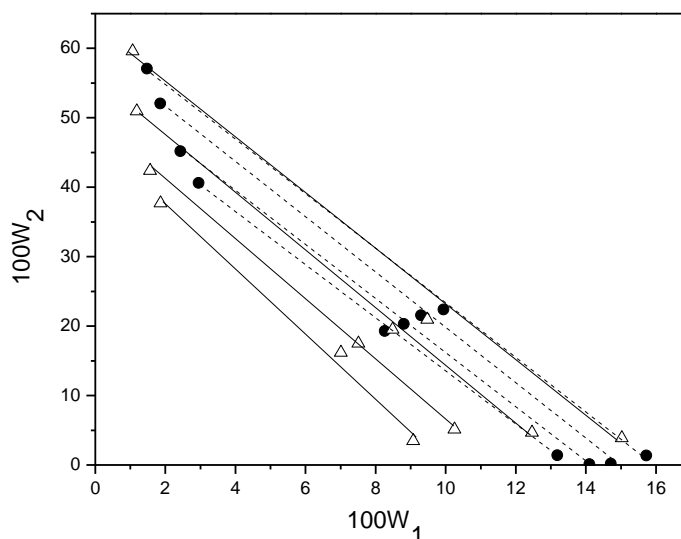
Os valores da ILA para os sistemas em estudo (pH 7,00 e 12,00) nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C estão expostos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de ILA para sistemas formados por L64 + Sais de fosfato de potássio + H<sub>2</sub>O a 5,0; 15,0 e 25,0 °C em pH 7,00 e 12,00.

LA	5,0 °C	15,0 °C	25,0 °C
<b>pH 7,00</b>			
1	-2,69	-3,83	-4,78
2	-2,58	-3,86	-4,93
3	-2,69	-4,03	-4,69
4	-2,59	-3,91	-4,64
<b>pH 12,00</b>			
1	-3,49	-4,74	-5,54
2	-3,28	-4,29	-6,21
3	-3,35	-4,10	-5,15
4	-3,44	-3,99	

Na Tabela 3 percebe-se que a elevação da temperatura traz consigo o incremento, em módulo, dos valores da ILA para os SABs. Isto se deve a transposição espontânea de água da fase superior para a inferior, pré-concentrando o copolímero e diluindo o sal em suas fases enriquecidas<sup>23</sup>, haja a vista que a classe do polímero deste trabalho sofre o processo de micelização em temperaturas mais altas, como já descrito.

O efeito do pH sobre o processo de segregação das fases está mostrado na Figura 12. A uma temperatura constante, o aumento do pH acarreta um alargamento na área bifásica. Haraguchi *et al.* realizou um estudo com o mesmo sistema, subsequentemente, Foroutan investigou um SAB formado por polivinilpirrolidona com o mesmo tampão. Ambos variaram o pH de 5 para 7 e perceberam um aumento da área bifásica. Analogamente, Dembczyński *et al.* determinaram diagramas de fases de sistemas a base do copolímero EO<sub>50</sub>PO<sub>50</sub> e sais de fosfato variando o pH (6; 7,5 e 9) encontrando a mesma tendência de resultados, o que corrobora este trabalho.<sup>7,27,28</sup>



**Figura 12.** Diagrama de fase para o sistema formado por L64 + Sais de fosfato de potássio + H<sub>2</sub>O a 15 °C. pH 7,00 (●) e pH 12,00 (Δ).

Os SABs em pH 12,00 possuem elevada concentração de íons  $OH^-$ . A expansão da área bifásica visualizada (Figura 12) deve-se ao efeito *salting-out*. É verificado que em um pH mais elevado, as interações por ligação de hidrogênio de blocos como os de PEO da macromolécula e o solvente são quebradas, reduzindo a interação PEO-solvente. A presença de íons salinos e  $OH^-$  possui preferência no processo de hidratação tendo os seus íons circundados por moléculas de água, prejudicando a solubilização da macromolécula. A consequência disso é a segregação em duas fases a baixas concentrações de sal e copolímero, como foi visto. Combinando o raciocínio com a energia livre de hidratação teórica dos ânions que constituem os SABs em pH 7,00 e 12,00, a habilidade do efeito *salting-out* segue a ordem:  $OH^- (\Delta G_{hid} = -345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > H_2PO_4^- (\Delta G_{hid} = -245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ .<sup>29-31</sup>

#### 4.4. CONCLUSÃO

Dados de equilíbrio de fases para os sistemas formados por L64 + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 e L64 + K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KOH + H<sub>2</sub>O em pH 12,00 foram obtidos nas temperaturas de 5,0; 15,0 e 25,0 °C. Em ambos os casos, a elevação da temperatura aumentou a área bifásica denotando um processo endotérmico de separação de fase. A elevação do pH a uma temperatura constante propiciou um

aumento na área bifásica, ou seja, para regiões onde a formação de duas fases ocorrem com menores concentrações de copolímero e sal, governadas pelo efeito *salting-out* do íon hidróxido em excesso nos sistemas de pH 12,00.

#### 4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zaslavsky, B. Y. *Aqueous Two-Phase Partitioning, Physical Chemistry and Bio-analytical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1995.
2. Cláudio, A. F. M.; Freire, M. G.; Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Coutinho, J. A. P. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 75, 39-47.
3. Albertsson, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*; John Wiley: New York, 1960.
4. da Silva, M. d. C. H.; da Silva, L. H. M.; Júnior, J. A.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixture of Triblock Copolymers L35 and F68 with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, or MgSO<sub>4</sub>. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51 (6), 2260–2264.
5. Alexandridis, P.; Alan Hatton, T. Poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids Surf., A* **1995**, 96 (1–2), 1–46.
6. de Oliveira, M. C.; de Abreu Filho, M. A. N.; Pessôa Filho, P. A. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO–PPO–PEO. *Biochem. Eng. J.* **2007**, 37, 311–318.
7. Haraguchi, L. H.; Mohamed, R. S.; Loh, W.; Pessoa Filho, P. A. Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 215, 1–15.
8. Svensson, M.; Berggren, K.; Veide, A.; Tjerneld, F. Aqueous Two-Phase Systems Containing Self-Associating Block Copolymers. Partitioning of Hydrophilic and Hydrophobic Biomolecules. *J. Chromatogr. A* **1999**, 839, 71-83.
9. Patrício, P. R.; Mesquita, M. C.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 193, 311-318.

10. de Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two phase system. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 237-238, 209-214.
11. Lacerda, V. G.; Mageste, A. B.; Santos, I. J. B.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *J. Power Sources* **2009**, 193, 908-913.
12. Rodrigues, G. D.; da Silva, M. D. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 62, 687-693.
13. da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; Nascimento, K. S.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + salt + water two-phase systems at different temperatures and pH. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1457-1461.
14. Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Hydrophobic effect on the partitioning of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 60, 103-112.
15. Martins, J. P.; Mageste, A. B.; da Siva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Patricio, P. R.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2891-2894.
16. Rodrigues, G. D.; Teixeira, L. D.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. D. H.; da Silva, L. H. M.; de Carvalho, R. M. M. Phase diagrams of aqueous two-phase systems with organic salts and F68 triblock copolymer at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1158-1165.
17. Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. D. H.; de Carvalho, R. M. M. Phase Compositions of Aqueous Two phase Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1193-1199.
18. Martins, J. P.; da Silva, M. D. H.; da Silva, L. H. M.; Senra, T. D. A.; Ferreira, G. M. D.; Coimbra, J. S. D.; Minim, L. A. Liquid Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer F68, Poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) poly(ethylene oxide), with Sulfate Salts. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1618-1622.
19. Persson, J.; Johansson, H.-O.; Galaev, I.; Mattiasson, B.; Tjerneld, F. Aqueous polymer two-phase systems formed by new thermoseparating polymers. *Bioseparation* **2000**, 9

(2), 105–116.

20. Alred, P. A.; Kozlowski, A.; Harris, J. M.; Tjerneld, F. Application of temperature-induced phase partitioning at ambient temperature for enzyme purification. *J. Chromatogr. A* **1994**, 659 (2), 289–298.

21. Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1279, 13-19.

22. de Lemos, L. R.; Campos, R. A.; Rodrigues, G. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 115, 107-113.

23. Rodrigues, G. D.; da Silva, M. d. C. H.; da Silva, L. H. M.; Teixeira, L. d. S.; de Andrade, V. M. Liquid-liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with sulfate salts from (278.15 to 298.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54 (6), 1894–1898.

24. de Andrade, V. M.; Rodrigues, G. D.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64–salt interaction and Othmer–Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chem. Eng. J.* **2011**, 171, 9-15.

25. Faria, D. N.; da Silva, A. S.; Virtuoso, L. S.; Nascimento, K. S.; Nagano, C. S.; Mesquita, A. F. Aqueous Two-Phase Systems of Mixture of Triblock Copolymer (EO)<sub>13</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>13</sub> (L64) and Sulfate Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, 60 (6), 1722–1726.

26. Svensson, M.; Linse, P.; Tjerneld, F. Phase Behaviour in Aqueous Two-Phase Systems Containing Micelle-Forming Block Copolymer. *Macromolecules* **1995**, 28, 3597-3603.

27. Foroutan, M. Liquid–Liquid Equilibria of Aqueous Two-Phase Poly(vinylpyrrolidone) and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Buffer: Effects of pH and Temperature. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (3), 859–862.

28. Dembczynski, R.; Bialas, W.; Jankowski, T. Determination of Phase Diagrams and Thermoseparation Behavior of Aqueous Two-Phase Systems composed of Ethylene Oxide-Propylene Oxide Random Copolymer and Potassium Phosphate. *Chem. Process Eng.* **2012**, 33 (3), 411-429.

29. Shahbazinasab, M.-K.; Rahimpour, F. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Aqueous Two-Phase Systems Containing PPG725 and Salts at Various pH Values. *J. Chem. Eng.*

*Data* **2012**, 57 (7), 1867-1874.

30. Marcus, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87(18), 2995-2999.

31. Li, Y.; Wu, Y. Experimental Determination of Phase Equilibrium in Aqueous Two-Phase Systems Containing Ionic Liquids and Sodium Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, 60, 2003-2017.

## **5. VISCOSIDADE DINÂMICA E MASSA ESPECÍFICA DE MISTURAS FORMADAS POR POLIETILENOGLICOL (1500, 3350 E 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + ÁGUA E POLIETILENOGLICOL + SAIS DE FOSFATO + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

### **5.1. INTRODUÇÃO**

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) são formados espontaneamente quando há a mistura de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente diferentes, ou de soluções de polímeros e sais, a uma determinada composição global. É fundamental o estabelecimento de condições termodinâmicas adequadas, como a pressão e faixa estreita de temperatura. Esta metodologia foi apresentada inicialmente por Albertsson em 1958, para isolar moléculas e partículas biológicas.<sup>1,2</sup> Daquele período em diante, esta técnica tem sido explorada em demasia nos centros de pesquisa para a síntese, separação e extração de produtos biotecnológicos, químicos e farmacológicos, tais como: proteínas, íons metálicos, corantes, materiais genéticos, drogas farmacêuticas, vírus e células animais.<sup>3-12</sup>

O grande interesse em se aplicar os SABs é a presença majoritária da água em cada uma das fases, onde permite a suavidade do ambiente impedindo a perda da atividade biológica de um bioanalito, diferentemente da extração utilizando solventes orgânicos.<sup>13,2</sup>

Apesar dos SABs mais estudados serem formados pelo par polímero-polímero em que um deles é a dextrana e o outro é o polietilenoglicol (PEG), a sua aplicação em escala industrial é inviável devido ao elevado custo do polissacarídeo. Assim, os SABs formados principalmente por PEG e sais são interessantes devido à baixa viscosidade, custos reduzidos e maiores diferenças de massas específicas entre as fases, contrapondo-se aos sistemas polímero-dextrana.<sup>14,15</sup>

Sendo assim, deve-se ressaltar que o sucesso de um processo de extração e partição em um SAB está diretamente associado aos dados de equilíbrio líquido-líquido, bem como às propriedades físico-químicas, tais como a massa específica e viscosidade. Estes dados servem de base para o desenvolvimento de extratores e ainda, para a

otimização e construção de modelos matemáticos para a predição de partições de analitos estratégicos.<sup>13-24</sup>

Neste trabalho, dados viscosidade dinâmica e massa específica de misturas aquosas binárias e ternárias em diferentes temperaturas e diagramas de fase de SABs formados por PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 serão apresentados em diferentes temperaturas (10,0; 25,0 e 40,0 °C), bem como as medidas de massa específica e viscosidade dinâmica das fases (nas temperaturas de 25,0 e 40,0 °C). A influência da temperatura e massa molar sobre as propriedades físico-químicas das fases foram avaliadas.

## **5.2. SESSÃO EXPERIMENTAL**

### **5.2.1. Materiais**

Os polímeros PEG (massas molares 1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) foram comprados da Sigma Aldrich® (EUA). Fosfato monobásico de sódio anidro, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (massa molar 119,98 g.mol<sup>-1</sup>), e fosfato dibásico de sódio anidro, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (massa molar 141,96 g.mol<sup>-1</sup>), foram obtidos da AMRESCO®. Todos os reagentes empregados no presente trabalho foram de grau analítico e não sofreram alteração desde a recepção. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade de 17 MΩ – cm 25 °C) de um sistema de purificação de osmose reversa (Quimis®).

### **5.2.2. Procedimento experimental**

#### **5.2.2.1. Soluções aquosas binárias e ternárias**

Foram preparadas misturas binárias de água e PEG de diferentes massas molares (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) na faixa de concentração de 10-50 % m/m para medidas de viscosidade dinâmica e massa específica em diferentes temperaturas. Posteriormente, foram preparadas misturas ternárias formadas por PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (pH 7,00), mantendo a concentração de PEG constante e variando a composição salina na faixa de 1-2,5 % m/m para medidas de viscosidade dinâmica a temperatura constante (25,0 °C) e massa específica nas temperaturas de 25,0 e 40,0 °C.

### 5.2.2.2. Sistemas aquosos bifásicos

Para a construção dos diagramas de fase, foram preparados, por exemplo, sistemas bifásicos formados por PEG 1500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em tubos cônicos com tampa de 15 mL, através da mistura por pesagem direta em uma balança analítica (RADWAG, AS220/C/2 com precisão de 0,0001 g) de soluções aquosas do tampão dos sais de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  em pH 7,00 (à 20 % m/m), com a solução de PEG 1500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (à 50 % m/m) e água até a massa final de aproximadamente 10 g. Para a determinação das propriedades físico-químicas (viscosidade dinâmica e massa específica), foram preparados SABs com massa final na faixa de 41-47 g em tubos cônicos com tampa de 50 mL, respeitando a composição sobre a linha de amarração de cada diagrama de fase. Para os outros PEGs, o preparo foi análogo. As soluções tampão em pH 7,00 de fosfato monobásico e dibásico de sódio foram preparadas usando uma razão em massa ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) de aproximadamente 2,6020. Posteriormente, os SABs foram inseridos em um banho termoestabilizado nas temperaturas adequadas até o equilíbrio termodinâmico ser atingido, pela presença da interface bem definida e limpidez das fases (cerca de 24 horas). Em seguida, as fases superiores foram coletadas com o auxílio de uma micropipeta (para a determinação do diagrama de fase) e as inferiores foram coletadas utilizando seringas com agulhas. Para a determinação das propriedades físico-químicas, a fase superior foi coletada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur.

### 5.2.2.3. Construção dos diagramas de fase

O sal foi determinado por condutivimetria (Gehaka, CG 2000, Brazil) com o eletrólito na faixa de ( $10^{-3}$  a  $10^{-2}$ ) % m/m. As soluções salinas apresentaram a mesma condutividade na água e em soluções de polímeros diluídas. A concentração dos PEGs foi determinada utilizando um refratômetro digital Abbe (modelo: AR2008, A. KRÜSS Optronic GmbH) na temperatura de 25,0 °C. Pois os índices de refração das fases dependem da concentração do polímero e sal avaliados e como elas se apresentam como uma propriedade aditiva, foi obtida a concentração de PEG por subtração da concentração de sal (determinada por condutivimetria) da composição total de solução (obtida pela medida de índice de refração). Baseado no estudo de Cheluget *et al.*<sup>25</sup>, a

equação 10 foi utilizada para soluções aquosas contendo polímero e sal para a quantificação dos polímeros. Nesta equação tem-se a relação entre o índice de refração, e a fração em massa do PEG e sal. A equação 10 é dada por:

$$n_D = a_0 + a_1 100w_1 + a_2 100w_2 \quad (10)$$

onde  $n_D$ , é o índice de refração da amostra,  $w_1$  e  $w_2$  são as frações em massa de sal e PEG, respectivamente. Os coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  e  $a_2$  são parâmetros para o índice de refração da água (25,0 °C) e de soluções binárias de sal e PEG, nesta ordem, determinados experimentalmente. O teor de água foi determinado pela diferença entre a concentração total ( $100w_{\text{total}}$ ) e as concentrações de cada componente, em % m/m ( $100w_a = 100w_{\text{total}} - 100w_1 - 100w_2$ ), em que  $w_a$  representa a fração em massa de água. As quantificações foram realizadas em duplicata e triplicata.

O comprimento da linha de amarração (CLA) para cada SAB foi estimado utilizando a seguinte relação:<sup>26</sup>

$$CLA = [(100w_2^S - 100w_2^I)^2 + (100w_1^S - 100w_1^I)^2]^{1/2} \quad (11)$$

onde,  $w_2^S$ ,  $w_2^I$ ,  $w_1^S$  e  $w_1^I$  são as frações em massa de PEG (2) e sal (1) das fases superiores (S) e inferiores (I), respectivamente. O CLA é expresso em porcentagem em massa.

#### 5.2.2.4. Medidas de viscosidade dinâmica e massa específica

As medidas de viscosidade dinâmica foram realizadas em um reômetro rotacional (modelo: RheolabQC, Anton Paar®). As amostras das fases superiores dos SABs e as soluções binárias e ternárias foram inseridas em um vaso cilíndrico até a proximidade de uma marcação em seu interior (foram usados cerca de 20 mL para as misturas binárias e ternárias; para os SABs, o volume das fases superiores coletados após o preparo dos sistemas foi o suficiente). Uma haste cilíndrica de metal fixada na cabeça de medição do reômetro e imersa na amostra, responsável pelo cisalhamento, auxiliou nas medidas. Para os ensaios, foi mantida constante a taxa de cisalhamento em  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 10 minutos nas temperaturas de 15,0 e 25,0 °C para as misturas binárias, e a 25,0 °C para as ternárias. Para os SABs, as leituras foram efetuadas a 25,0 e 40,0 °C, dependendo da fase

superior analisada. A temperatura foi controlada com um banho de óleo mineral acoplado ao reômetro, por meio de uma jaqueta de aquecimento circundando a região onde se localizava o vaso cilíndrico contendo a amostra. Foram coletadas 100 medidas durante o ensaio realizado em duplicata. O reômetro foi devidamente calibrado com um padrão de referência certificado composto por Poli-alfa-olefinas.

Para as medidas de massa específica, as fases superiores e inferiores dos SABs e as misturas binárias e ternárias foram inseridas em um banho termostatizado até o equilíbrio térmico ser atingido. Após o equilíbrio, a cânula do densímetro foi inserida na amostra para a sucção e determinação das medidas. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### **5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.3.1. Viscosidade dinâmica e massa específica de misturas aquosas binárias e ternárias**

##### **5.3.1.1. Influência da concentração salina sobre a viscosidade dinâmica de misturas ternárias**

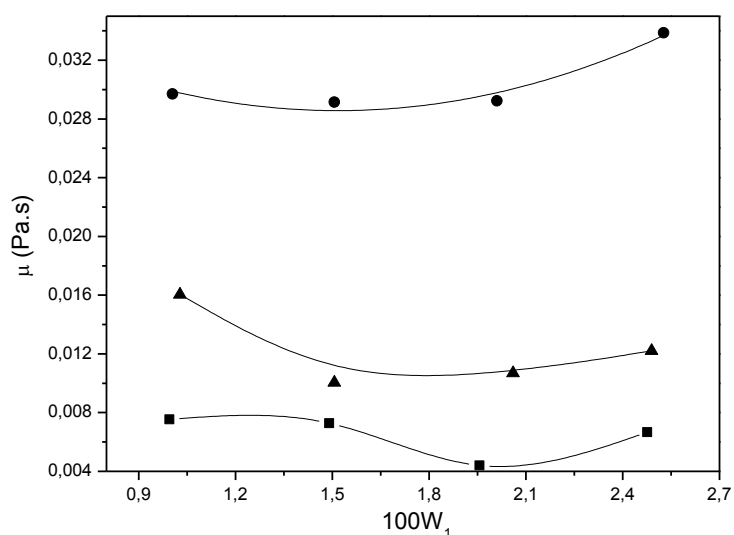
Para o estudo viscosimétrico a 25,0 °C foi necessário manter aproximadamente constante a concentração dos PEGs, variando somente a composição salina na faixa compreendida entre 1 e 2,5 % em massa, abrangendo quase a totalidade da região monofásica da curva binodal. Ressalta-se que, após o preparo das soluções, a quarta solução formada pelos PEGs 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup> apresentaram-se bifásicas a temperatura ambiente com um volume ínfimo de fase inferior (fase enriquecida pelo sal). As concentrações reais do sal e PEGs e os respectivos valores de viscosidade dinâmica podem ser observadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Concentrações reais das misturas ternárias e os valores das viscosidades dinâmicas a 25,0 °C.

Soluções	$100w_1$ (% m/m)	$100w_2$ (% m/m)	$\mu$ (Pa.s)
<b>PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup></b>			
1	1,00	30,26	0,00754
2	1,49	30,28	0,00727
3	1,96	30,24	0,00441
4	2,48	30,27	0,00667
<b>PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup></b>			
1	1,03	30,23	0,01603
2	1,51	30,13	0,01005
3	2,06	30,14	0,01069
4	2,49	30,15	0,01220
<b>PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup></b>			
1	1,00	30,19	0,02970
2	1,51	30,18	0,02914
3	2,01	30,15	0,02923
4	2,53	30,19	0,03387

O desvio padrão das medidas de viscosidade dinâmica das amostras não foi maior que 0,00060 Pa.s.

Para todos os PEGs percebe-se que à medida que a concentração salina se eleva, a viscosidade diminui até um determinado valor. Posteriormente, a viscosidade eleva-se a partir do terceiro ponto experimental de mistura (Figura 13).



**Figura 13.** Efeito da concentração salina sobre a viscosidade dinâmica de soluções ternárias baseadas em sistemas aquosos bifásicos (PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00) a 25,0 °C, mantendo a concentração de PEG constante. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲) e PEG 6000 (●) g.mol<sup>-1</sup>.

Este fato pode ser explicado a partir da interação entre o cátion  $Na^+$  do sal e a macromolécula. Quando o sal é adicionado à solução contendo o polímero, o cátion tende a interagir-se com a região que possui maior densidade eletrônica (EO), liberando moléculas de água para a solução, que antes estavam solvatando o polímero. Este fenômeno aumenta a entropia do sistema. Quando a macromolécula satura as regiões de interação com o cátion, provavelmente, reduz a interação polímero-polímero pelo isolamento eletrostático. Neste momento o valor da viscosidade dinâmica é mínimo (Figura 13). Após o ponto de saturação, não ocorrendo ganho entrópico pela adição de sal, o sistema reordena-se no sentido de formar duas fases para minimizar a energia livre, principalmente pelo sal adicionado tender a se concentrar em regiões mais afastadas do polímero. Essa condição implica prevalecer interações sal-sal e polímero-polímero novamente. Este raciocínio já foi abordado para explicar efeitos *salting-out* e formação de sistemas aquosos bifásicos por misturas ternárias<sup>27-30</sup>. Após a minimização da energia livre, os valores de viscosidade dinâmica passam a se elevar (Figura 13), devido à interação polímero-polímero restabelecida, comprovado pela percepção experimental à temperatura ambiente, da formação de um SAB de volume de fase inferior muito pequeno na quarta solução ternária constituída pelos PEGs 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>.

Na Figura 13, percebe-se ainda que os valores de viscosidade dinâmica elevam-se com o aumento da massa molar. Como uma estrutura macromolecular dependem da composição química e do encadeamento dos grupos, determinados grupos podem possibilitar fortes interações inter e intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio ou interação dipolo-dipolo. Com a elevação da massa molar do PEG, estas interações se intensificam, aumentando a coesão molecular, resultando em uma viscosidade elevada, conforme observado.<sup>31</sup>

### **5.3.1.2. Influência da concentração salina, temperatura e massa molar sobre a massa específica de misturas ternárias baseadas em sistemas aquosos bifásicos**

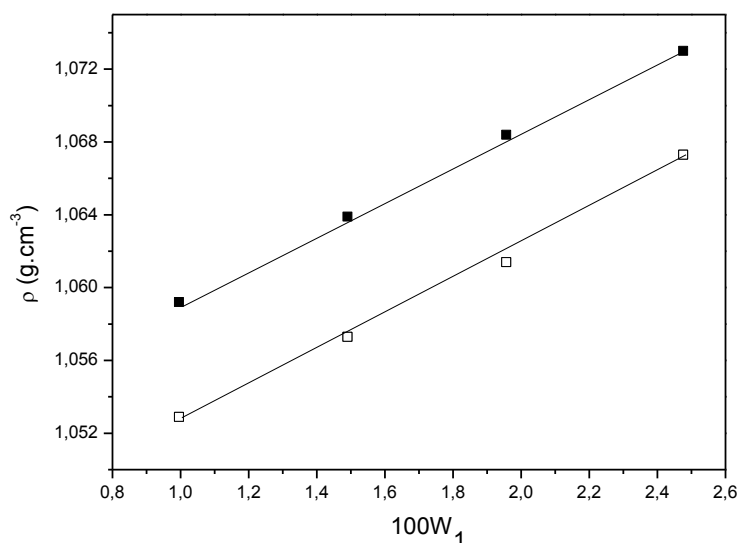
Após as medidas de viscosidade dinâmica a 25,0 °C, as soluções aquosas de PEG dopadas com o sal foram levadas a um banho termoestatizado para a realização de medidas de massa específica a 25,0 e 40,0 °C. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5:

**Tabela 5.** Valores de massa específica para misturas ternárias a 25,0 e 40,0 °C.

Soluções	100w <sub>1</sub> (% m/m)	100w <sub>2</sub> (% m/m)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	
			25,0 °C	40,0 °C
<b>PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup></b>				
1	1,00	30,26	1,0592	1,0529
2	1,49	30,28	1,0639	1,0573
3	1,96	30,24	1,0684	1,0614
4	2,48	30,27	1,0730	1,0673
<b>PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup></b>				
1	1,03	30,23	1,0601	1,0538
2	1,51	30,13	1,0642	1,0579
3	2,06	30,14	1,0692	1,0625
4	2,49	30,15	1,0722	1,0646
<b>PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup></b>				
1	1,00	30,19	1,0604	1,0534
2	1,51	30,18	1,0649	1,0584
3	2,01	30,15	1,0693	1,0631
4	2,53	30,19	1,0722	1,0653

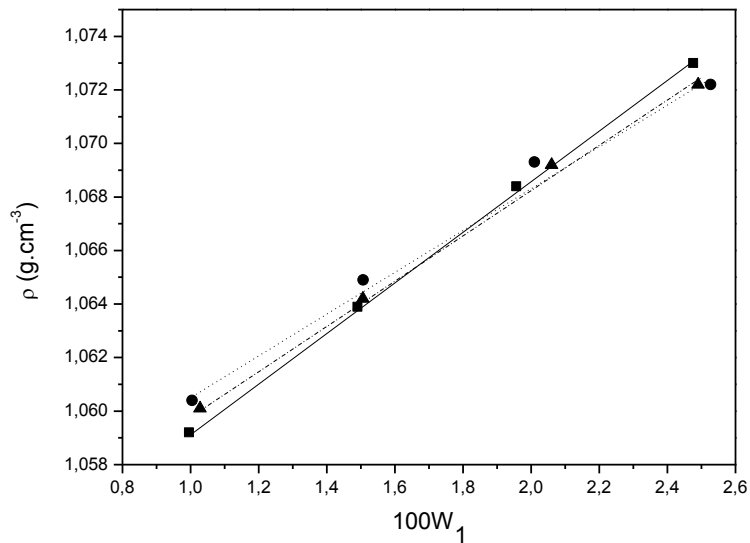
O desvio padrão das medidas de massa específica das amostras não foi maior que 0,0011 g.cm<sup>-3</sup>.

Pelos resultados é possível perceber que à medida que a concentração salina aumenta, a massa específica da solução ternária se eleva quase linearmente para quaisquer temperaturas e massa molar do PEG avaliadas. Fixando a massa molar, a elevação da temperatura de 25,0 para 40,0 °C reduz a massa específica para todos os polímeros estudados, conforme se pode comprovar pelos gráficos da Figura 14, referente ao sistema ternário formado por PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00.



**Figura 14.** Efeito da temperatura sobre a massa específica de misturas ternárias baseadas em sistemas aquosos bifásicos (PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00). 25,0 °C (■) e 40,0 °C (□).

Fixando a temperatura e variando a massa molar nota-se que o aumento da massa molar pouco influi sobre a massa específica. Em outras palavras, conclui-se que a massa específica quase que independe da massa molar para ambas as temperaturas nesse sistema. A influência da temperatura e massa molar sobre a massa específica de soluções já ocorreram de forma semelhante na literatura. Mei *et al.* realizou um estudo determinando a massa específica de diversas soluções de PEGs de massas molares diferentes e ainda de misturas ternárias variando a concentração de PEG. Neste estudo foi constatado também que os valores de massa específica estão próximos a uma concentração fixa e independente da massa molar estudada. Gonzalez-tello *et al.* ao realizar um estudo parecido variando a massa molar do PEG e em diferentes temperaturas, percebeu o mesmo resultado. No que tange a variação da temperatura, o aumento acarretou a redução da massa específica das soluções. Todas as observações estão de acordo com o resultado deste trabalho (Figura 15).<sup>16,32</sup>



**Figura 15.** Efeito da massa molar do PEG em misturas ternárias (PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00) a 25,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol<sup>-1</sup>.

### 5.3.1.3. Influência da temperatura e massa molar sobre a viscosidade dinâmica e massa específica de misturas binárias PEG + H<sub>2</sub>O

Os resultados obtidos de massa específica e viscosidade para misturas binárias constituídas por PEG e água estão apresentados na tabela 6. A viscosidade foi avaliada somente para algumas soluções. Notou-se um incremento nos valores de massa específica e viscosidade à medida que a concentração se eleva para quaisquer PEGs em todas as temperaturas avaliadas.

**Tabela 6.** Valores de viscosidade dinâmica e massa específica para misturas binárias formadas por PEGs de diferentes massas molares em diferentes temperaturas.

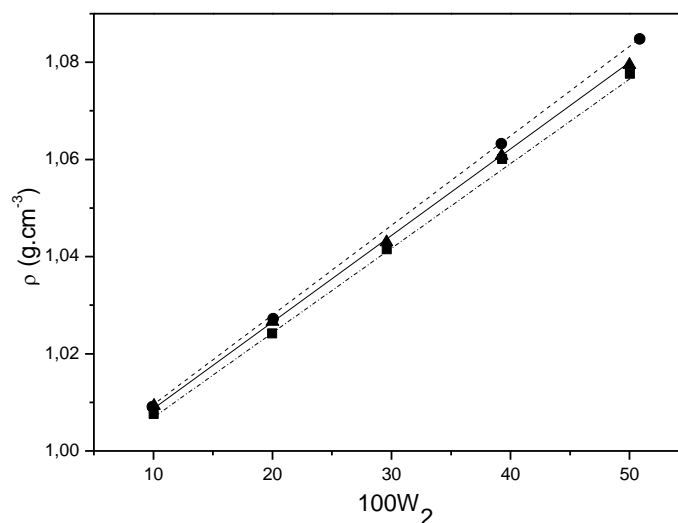
Soluções	100w <sub>2</sub> (% m/m)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )		$\mu$ (Pa.s)	
		25,0 °C	40,0 °C	15,0 °C	25,0 °C
<b>PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup></b>					
1	10,04	1,0137	1,0076	_*	_*
2	19,99	1,0310	1,0242	0,00389	0,00211
3	29,61	1,0493	1,0415	0,00952	0,00722
4	39,31	1,0669	1,0601	0,02157	0,01394
5	50,05	1,0858	1,0776	0,05091	0,03277
<b>PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup></b>					
1	10,06	1,0141	1,0093	_*	_*
2	20,01	1,0317	1,0266	_*	_*
3	29,59	1,0498	1,0430	0,01819	0,01192
4	39,25	1,0675	1,0608	0,04610	0,03036
5	50,00	1,0869	1,0795	0,12245	0,07696
<b>PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup></b>					
1	9,92	1,0139	1,0091	_*	_*
2	20,06	1,0320	1,0272	_*	_*
3	39,24	1,0683	1,0632	0,09776	0,06536
4	50,86	1,0893	1,0848	0,29444	0,19074

\* Estes valores não foram determinados.

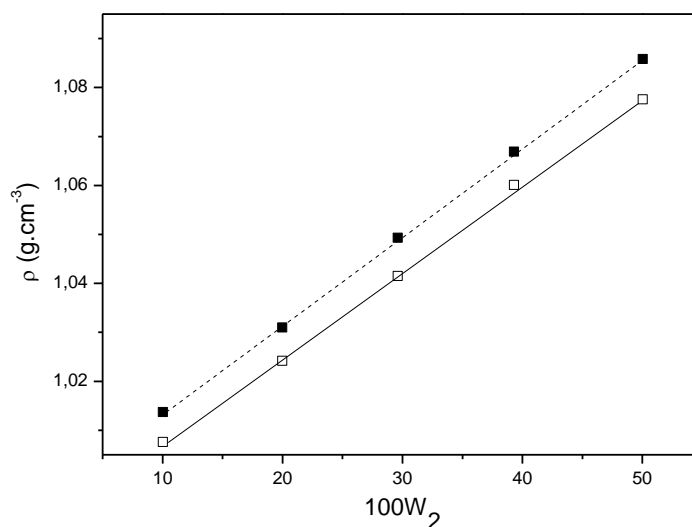
O desvio padrão das medidas de massa específica das amostras não foi maior que 0,0007 g.cm<sup>-3</sup>.

O desvio padrão das medidas de viscosidade dinâmica das amostras não foi maior que 0,00669 Pa.s.

Foi constatado ainda que os valores de massa específica praticamente não dependem da massa molar e que a temperatura reduz a massa específica e a viscosidade das soluções (Figuras 16 e 17).



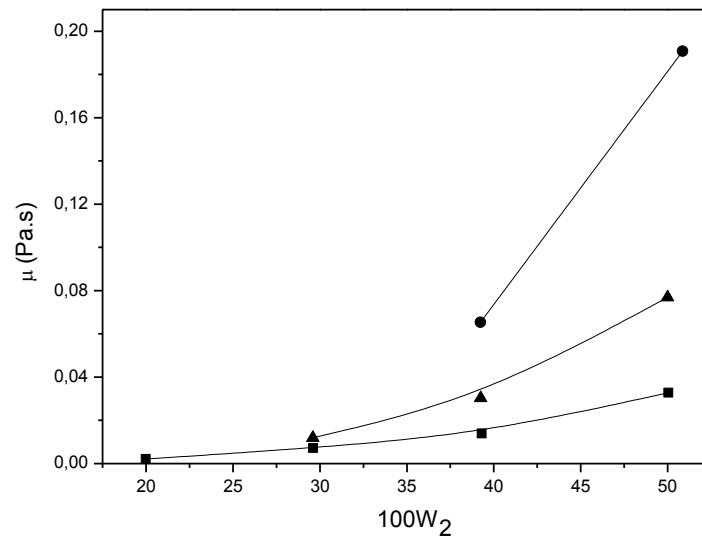
**Figura 16.** Influência da massa molar sobre a massa específica das soluções de PEG a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol<sup>-1</sup>.



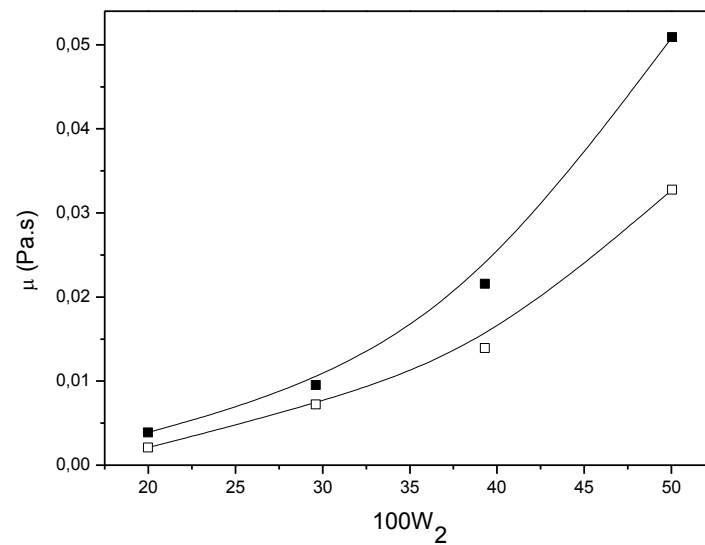
**Figura 17.** Influência da temperatura sobre a massa específica das soluções aquosas de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup>. 25,0 °C (■) e 40,0 °C (□).

Estudos semelhantes reportados na literatura, como os de Silva *et al.* vêm a confirmar a percepção anteriormente citada. Silva *et al.* estudou a viscosidade cinemática e a massa específica de soluções de PEG 4000 g.mol<sup>-1</sup>. Neste estudo, percebeu que à medida que a temperatura aumentava, a viscosidade diminuía para cada amostra analisada e, para a massa específica, o comportamento foi análogo.<sup>16,23,24,32</sup>

Com relação à viscosidade dinâmica, a elevação da temperatura para cada PEG avaliado traz consigo a sua redução, e o aumento da massa molar ou a concentração eleva a viscosidade dinâmica das soluções avaliadas quando mantidas a temperatura constante (Figuras 18 e 19).



**Figura 18.** Influência da massa molar sobre a viscosidade dinâmica de soluções aquosas de PEG 1500 (■), 3350 (▲) e 6000 (●) g.mol<sup>-1</sup> a 25,0 °C.



**Figura 19.** Influência da temperatura sobre a viscosidade dinâmica de soluções aquosas de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup>. 15,0 °C (■) e 25,0 °C (□).

Mei *et al.* constatou que um incremento na concentração do PEG ou massa molar, resulta no aumento do valor da viscosidade. Semelhantemente, Minim *et al.* identificaram uma redução nos valores de viscosidade dinâmica de soluções aquosas de PEG 6000 com a elevação da temperatura. Outros trabalhos trazem a mesma percepção, em comum acordo com os resultados aqui divulgados.<sup>16,23,24,32,33</sup>

Para os sistemas químicos em geral, a temperatura influencia diretamente sobre propriedades físico-químicas, como a massa específica e a viscosidade. A temperatura é definida como uma propriedade que caracteriza sistemas que estão em equilíbrio térmico, ou seja, que possuem a mesma temperatura, como é o caso dos sistemas estudados. A temperatura, então, é tida como uma função da energia cinética translacional média das moléculas que compõem o sistema.<sup>34</sup>

Nos SABs e nos sistemas binários e ternários, devido aos componentes formadores (PEG + sal + água), há a ocorrência de interações intermoleculares governadas pelas interações dipolo-dipolo (ou interações de Keesom) e por ligações de hidrogênio intermoleculares. A presença de hidrogênio ligado entre dois átomos fortemente eletronegativos (por exemplo: oxigênio da molécula do solvente ou da estrutura do PEG) correlaciona-se com a liberdade de movimentos das moléculas do estado líquido, tais quais: movimentos de vibração, oscilação e, de modo limitado, rotação e translação.<sup>35</sup> Com relação à viscosidade e a massa específica, estas interações intermoleculares aumentam significativamente, principalmente pela presença das ligações de hidrogênio e, como a temperatura é função da energia cinética translacional média, o fornecimento de energia ao sistema (aumento da temperatura) promove a elevação da energia e da amplitude de vibrações, culminando no rompimento das ligações de hidrogênio e interações de Keesom e ao afastamento molecular. Este processo resulta no aumento de volume do sistema e no decréscimo da viscosidade e da massa específica. Este raciocínio é análogo para todos os ensaios deste trabalho em que há variação de temperatura.<sup>34,35,36</sup>

### **5.3.2. Viscosidade dinâmica e massa específica das fases em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00**

#### **5.3.2.1. Diagramas de fases**

As composições das fases expressas em percentagem em massa (% m/m) para os SABs formados por PEG (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 nas temperaturas de 10,0; 25,0 e 40,0 °C, cujo estudo do comportamento de fase detalhado já foi descrito<sup>37</sup>, podem ser vistos nas Tabelas 7, 8 e 9.

**Tabela 7.** Dados de equilíbrio para o sistema PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> (w<sub>2</sub>) + sal (w<sub>1</sub>) + água (w<sub>a</sub>) em pH 7,00 a 10,0; 25,0 e 40,0 °C em % m/m.

LA	CLA	Composição global			Fase superior			Fase inferior		
		100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>
<b>10,0 °C</b>										
1	27,02	15,57	8,47	75,96	24,22	2,98	72,80	0,39	15,71	83,90
2	31,28	17,49	8,80	73,71	28,13	2,45	69,42	1,04	18,09	80,87
3	35,40	19,66	9,13	71,21	30,68	1,97	67,35	0,50	20,47	79,03
4	39,12	21,34	9,67	68,99	33,43	1,39	65,18	0,49	22,50	77,01
<b>25,0 °C</b>										
1	35,09	18,42	9,99	71,59	31,09	1,92	66,99	0,49	19,09	80,42
2	38,27	19,57	10,77	69,66	33,71	1,55	64,74	0,45	20,48	79,07
3	40,06	20,75	11,64	67,61	36,01	1,25	62,74	1,46	21,53	76,91
<b>40,0 °C</b>										
1	28,72	15,19	8,30	76,51	26,81	2,82	70,37	0,69	14,75	84,86
2	33,26	17,02	8,80	74,18	30,04	2,02	67,94	0,12	16,54	83,34
3	37,64	18,61	9,40	71,99	34,55	1,79	63,66	0,33	17,47	82,20
4	40,57	20,09	9,95	69,96	37,10	1,38	61,52	0,72	19,33	80,27

O desvio padrão das concentrações dos componentes para os sistemas não foram maiores que 0,44 %.

**Tabela 8.** Dados de equilíbrio para o sistema PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> (w<sub>2</sub>) + sal (w<sub>1</sub>) + água (w<sub>a</sub>) em pH 7,00 a 10,0; 25,0 e 40,0 °C em % m/m.

LA	CLA	Composição global			Fase superior			Fase inferior		
		100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>
<b>10,0 °C</b>										
1	84,46	14,57	7,87	77,56	24,16	2,83	73,01	0,79	14,20	85,01
2	82,88	15,78	8,50	75,72	26,99	2,36	70,65	1,77	15,47	82,83
3	81,76	16,94	9,07	73,99	29,63	1,80	68,57	1,41	16,49	82,10
4	80,13	18,05	9,71	72,24	31,65	1,49	66,85	1,27	19,71	79,02
<b>25,0 °C</b>										
1	84,46	14,57	7,87	77,56	24,16	2,83	73,01	0,79	14,20	85,01
2	82,88	15,78	8,50	75,72	26,99	2,36	70,65	1,77	15,47	82,83
3	81,76	16,94	9,07	73,99	29,63	1,80	68,57	1,41	16,49	82,10
4	80,13	18,05	9,71	72,24	31,65	1,49	66,85	1,27	19,71	79,02
<b>40,0 °C</b>										
1	36,69	18,17	8,68	73,15	34,14	1,53	64,32	0,28	15,63	84,09
2	38,12	19,25	9,05	71,70	36,23	1,33	62,44	1,24	16,45	82,31
3	41,95	20,26	9,50	70,24	39,51	1,07	59,42	1,27	18,33	80,40
4	44,59	22,30	10,15	67,55	41,88	0,89	57,23	1,91	20,66	77,43

O desvio padrão das concentrações dos componentes para os sistemas não foram maiores que 0,94 %.

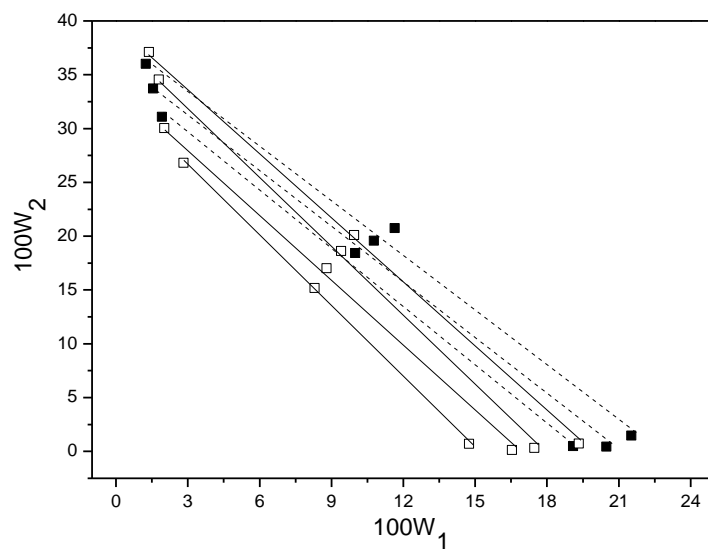
**Tabela 9.** Dados de equilíbrio para o sistema PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> (w<sub>2</sub>) + sal (w<sub>1</sub>) + água (w<sub>a</sub>) em pH 7,00 a 10,0; 25,0 e 40,0 °C em % m/m.

LA	CLA	Composição global			Fase superior			Fase inferior		
		100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>a</sub>
<b>10,0 °C</b>										
1	20,34	12,22	7,00	80,77	18,99	3,65	77,36	0,16	11,33	88,51
2	24,12	13,36	7,40	79,24	22,29	3,03	74,68	0,24	12,80	86,96
3	28,52	14,77	7,73	77,50	26,06	2,30	71,64	0,07	14,05	85,88
4	30,72	16,43	8,17	75,40	28,12	2,01	69,87	0,29	15,02	84,69
<b>25,0 °C</b>										
1	26,34	12,41	7,94	79,65	25,38	2,65	71,97	0,86	12,26	86,88
2	30,04	13,44	8,45	78,11	28,14	2,17	69,69	0,31	13,48	86,21
3	33,31	14,80	9,07	76,13	31,31	1,79	66,90	0,68	14,89	84,43
4	38,60	16,47	9,98	73,55	35,80	1,26	62,94	0,50	16,88	82,63
<b>40,0 °C</b>										
1	26,87	12,20	7,06	80,74	25,36	2,23	71,41	0,13	11,49	88,38
2	28,77	13,41	7,35	79,24	27,47	2,06	70,47	0,42	11,84	87,74
3	31,49	14,79	7,68	77,53	30,05	1,82	68,13	0,47	12,64	86,89
4	34,36	16,22	8,08	75,70	32,75	1,48	65,77	0,61	13,63	85,76

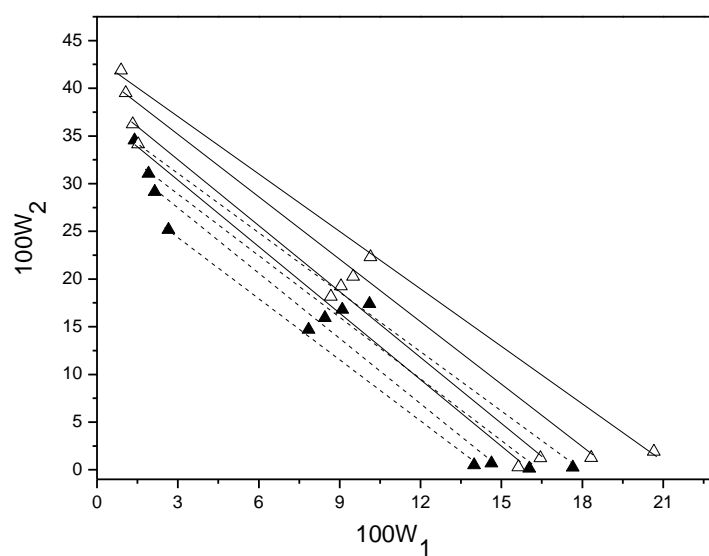
O desvio padrão das concentrações dos componentes para os sistemas não foram maiores que 0,52 %.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram o efeito da temperatura sobre o equilíbrio de fase para os SABs nas temperaturas de 25,0 e 40,0 °C.

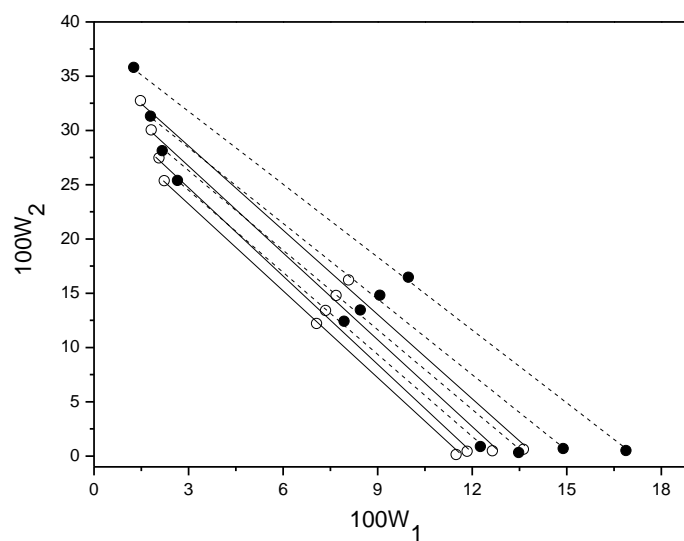
Nas Figuras 20 e 22 é possível perceber a expansão da área bifásica com o aumento da temperatura (processo endotérmico). De modo contrário, na Figura 21, percebe-se o aumento da área bifásica com o decréscimo da temperatura, caracterizando um processo exotérmico de separação de fase.



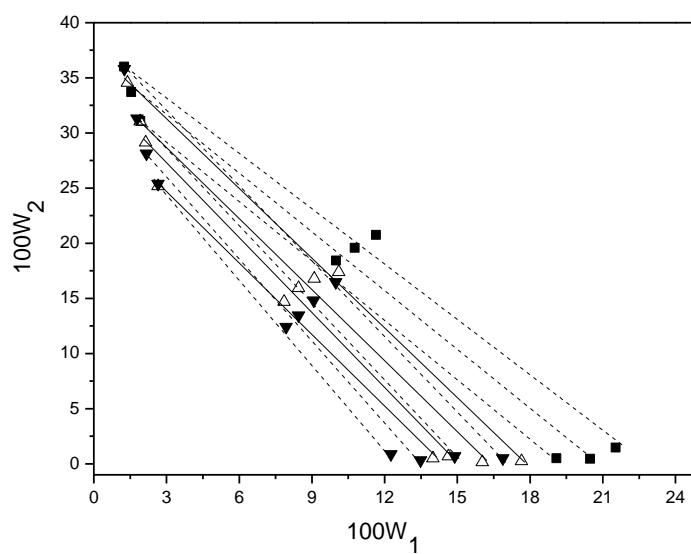
**Figura 20.** Diagrama de fases dos sistemas PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00. 25,0 °C (■) e 40 °C (□).



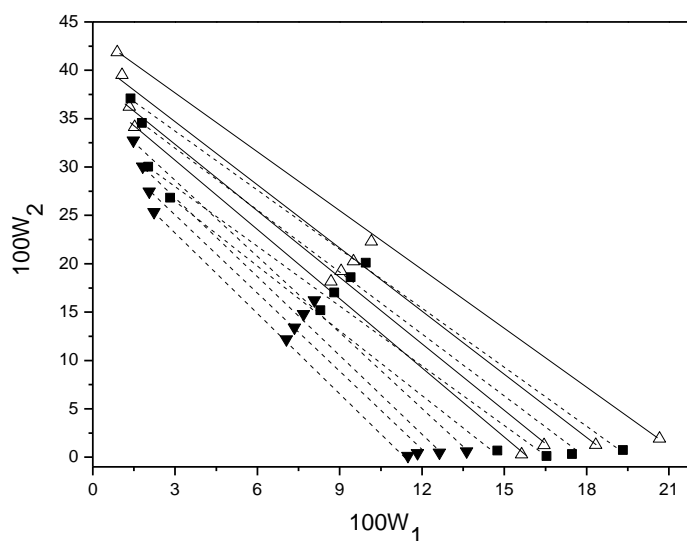
**Figura 21.** Diagrama de fases dos sistemas PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C (▲) e 40,0 °C (△).



**Figura 22.** Diagrama de fases dos sistemas PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C (●) e 40,0 °C (○).



**Figura 23.** Efeito da massa molar sobre o diagrama de fases de SABs formados por PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (Δ), PEG 6000 (▼) g.mol<sup>-1</sup>.



**Figura 24.** Efeito da massa molar sobre o diagrama de fases de SABs formados por PEG +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00 a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (Δ), PEG 6000 (▼)  $\text{g.mol}^{-1}$ .

O efeito da massa molar sobre o diagrama de fases a 25,0 °C, Figura 23, demonstra de maneira geral que à medida que a massa molar aumenta, expande-se a área bifásica. À temperatura de 40,0 °C, Figura 24, porém, o sistema formado pelo PEG 3350  $\text{g.mol}^{-1}$  teve um comportamento ligeiramente adverso, ou seja, houve inversão na posição da binodal dos diagramas de fases dos SABs formados pelos PEGs 1500 e 3350  $\text{g.mol}^{-1}$  quando se compara à temperatura de 25,0 °C (Figura 23). Para esta temperatura, os SABs formados pelo PEG 3350  $\text{g.mol}^{-1}$  necessitariam de maiores concentrações dos componentes para separarem de fase do que os SABs de PEG 1500  $\text{g.mol}^{-1}$ .

### 5.3.2.2. Viscosidade dinâmica e massa específica

Foram realizados ensaios em duplicata e triplicata para a determinação das propriedades físico-químicas das fases dos SABs estudados, respectivamente. As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam os dados de viscosidade e massa específica para os SABs estudados.

**Tabela 10.** Massa específica e Viscosidade dinâmica do SAB formado por PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00.

Composição Global			Propriedades Físico-Químicas			
100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	CLA	$\rho_{FS}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{FI}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu_{FS}$ (Pa.s)
<b>25,0 °C</b>						
18,42	9,99	35,09	1,0753	1,1830	0,1076	0,00956
19,57	10,77	38,27	1,0772	1,1979	0,1207	0,01226
20,75	11,64	40,06	1,0793	1,2186	0,1393	0,01390
<b>40,0 °C</b>						
15,19	8,30	28,99	1,0675	1,1283	0,0608	0,00217
17,02	8,80	33,26	1,0686	1,1474	0,0788	0,00256
18,61	9,40	37,64	1,0695	1,1599	0,0904	0,00530
20,09	9,95	40,85	1,0708	1,1758	0,1050	0,00477

O desvio padrão das medidas de viscosidade dinâmica das amostras não foi maior que 0,00038 Pa.s.  
O desvio padrão das medidas de massa específica das amostras não foi maior que 0,0018 g.cm<sup>-3</sup>.

**Tabela 11.** Massa específica e Viscosidade dinâmica do SAB formado por PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00.

Composição Global			Propriedades Físico-Químicas			
100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	CLA	$\rho_{FS}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{FI}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu_{FS}$ (Pa.s)
<b>25,0 °C</b>						
14,69	7,85	27,15	1,0700	1,1254	0,0553	0,01340
15,93	8,45	31,08	1,0715	1,1404	0,0689	0,01948
16,80	9,10	33,97	1,0730	1,1536	0,0807	0,01895
17,40	10,11	37,97	1,0752	1,1693	0,0941	0,02353
<b>40,0 °C</b>						
18,17	8,68	36,69	1,0685	1,1455	0,0771	0,01381
19,25	9,05	38,12	1,0696	1,1567	0,0871	0,01583
20,26	9,50	41,95	1,0719	1,1705	0,0986	0,01890
22,30	10,15	44,59	1,0748	1,1941	0,1193	0,02331

O desvio padrão das medidas de massa específica das amostras não foi maior que 0,0010 g.cm<sup>-3</sup>.  
O desvio padrão das medidas de viscosidade dinâmica das amostras não foi maior que 0,00077 Pa.s.

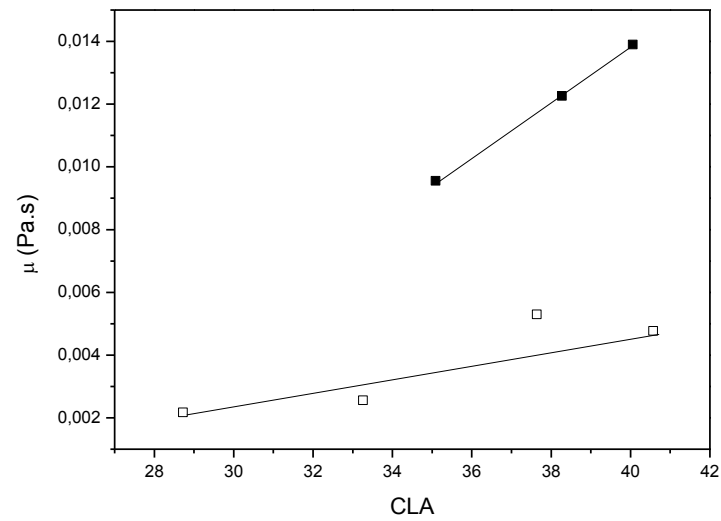
**Tabela 12.** Massa específica e Viscosidade dinâmica do SAB formado por PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00.

Composição Global			Propriedades Físico-Químicas			
100w <sub>2</sub>	100w <sub>1</sub>	CLA	$\rho_{FS}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{FI}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu_{FS}$ (Pa.s)
<b>25,0 °C</b>						
12,41	7,94	26,34	1,0687	1,1149	0,0462	0,02662
13,44	8,45	30,04	1,0704	1,1252	0,0548	0,03576
14,80	9,07	33,54	1,0719	1,1415	0,0696	0,04414
16,47	9,98	38,60	1,0753	1,1596	0,0843	0,05727
<b>40,0 °C</b>						
12,20	7,06	26,87	1,0633	1,0929	0,0296	0,01704
13,41	7,35	28,77	1,0639	1,1016	0,0377	0,01924
14,79	7,68	31,49	1,0657	1,1117	0,0460	0,02384
16,22	8,08	34,36	1,0676	1,1225	0,0549	0,02887

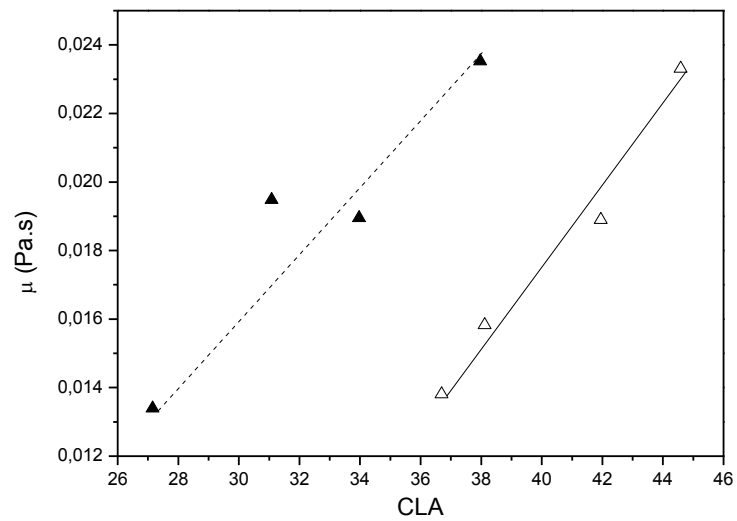
O desvio padrão das medidas de massa específica das amostras não foi maior que 0,0008 g.cm<sup>-3</sup>.

O desvio padrão das medidas de viscosidade dinâmica das amostras não foi maior que 0,00333 Pa.s.

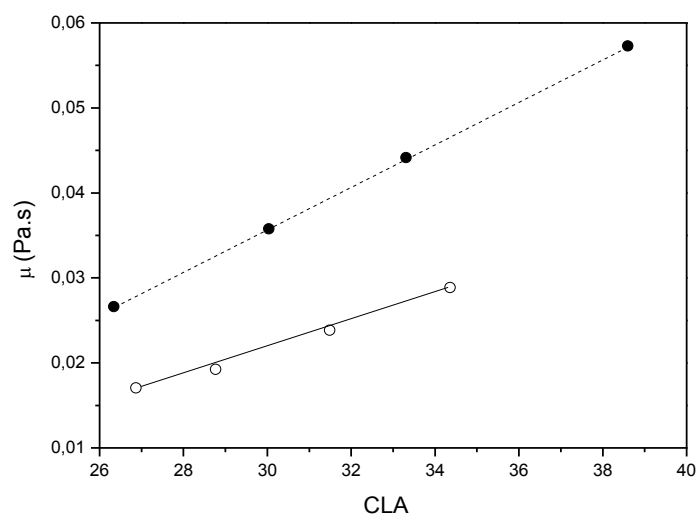
De acordo com as Tabelas 10, 11 e 12 para os sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados pelos PEG 1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>, percebe-se que à medida que o CLA vai aumentando, a massa específica das fases e a viscosidade da fase superior - em cada temperatura avaliada - em geral, se elevam. Deve-se considerar que para as fases superiores, a massa específica é quase independente dos valores do CLA, visto que as soluções cujo soluto é majoritariamente formado por polímero apresentam baixos valores de massa específica, tais quais os resultados apresentados por Santos *et al.* ao estudar SABs formados por PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + tiosulfato + água<sup>20</sup>. Para os SABs formados pelos PEGs 1500 e 6000, a elevação da temperatura reduz a viscosidade das fases superiores, conforme o ocorrido no estudo com as soluções binárias PEG + água das respectivas massas molares. Como exemplo, podem ser vistos os valores de viscosidade para a fase superior dos SABs formados pelos PEGs 1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup> nos gráficos das Figuras 25, 26 e 27. Este fato é justificado pelo incremento dos componentes minoritários (sal e PEG) para a formação do SAB em cada linha de amarração. Observou-se também que o aumento do CLA traz consigo uma elevação nas diferenças das massas específicas das fases de cada SAB, para cada temperatura estudada (Figuras 28 e 29).



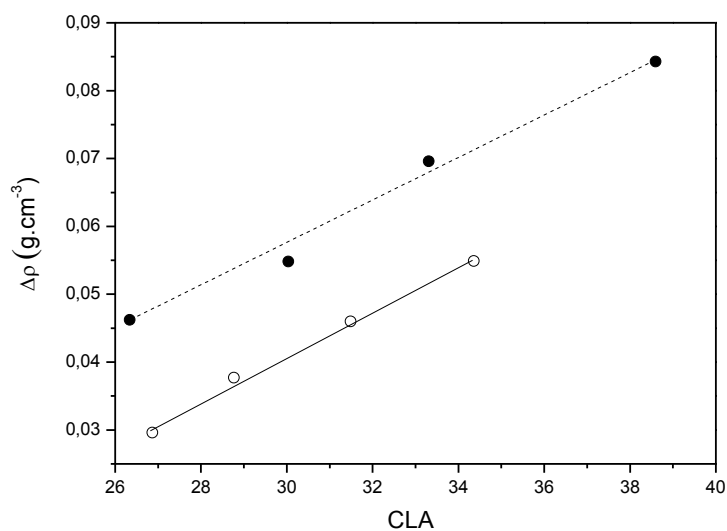
**Figura 25.** Relação entre a viscosidade da fase superior e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00. 25,0 °C (■) e 40,0 °C (□).



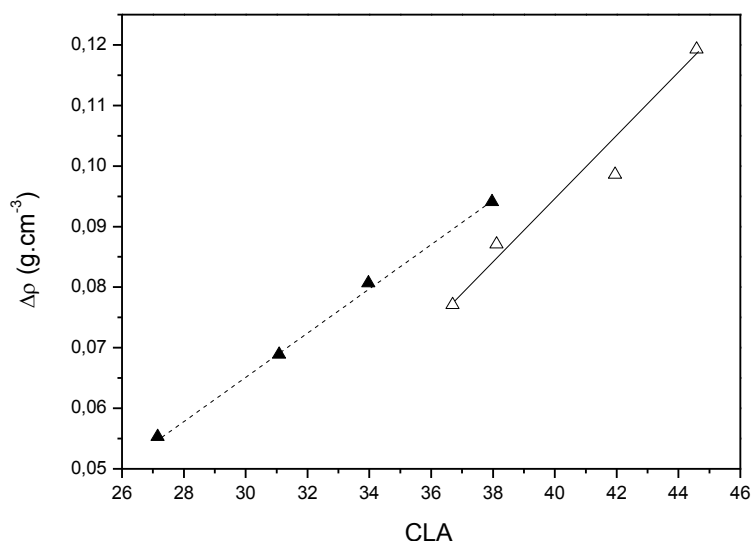
**Figura 26.** Relação entre a viscosidade da fase superior e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00. 25,0 °C (▲) e 40,0 °C (△).



**Figura 27.** Relação entre a viscosidade da fase superior e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 6000  $\text{g.mol}^{-1}$  +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00. 25,0 °C (●) e 40,0 °C (○).



**Figura 28.** Relação entre a diferença de massa específica e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 6000  $\text{g.mol}^{-1}$  +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00. 25 °C (●) e 40 °C (○).



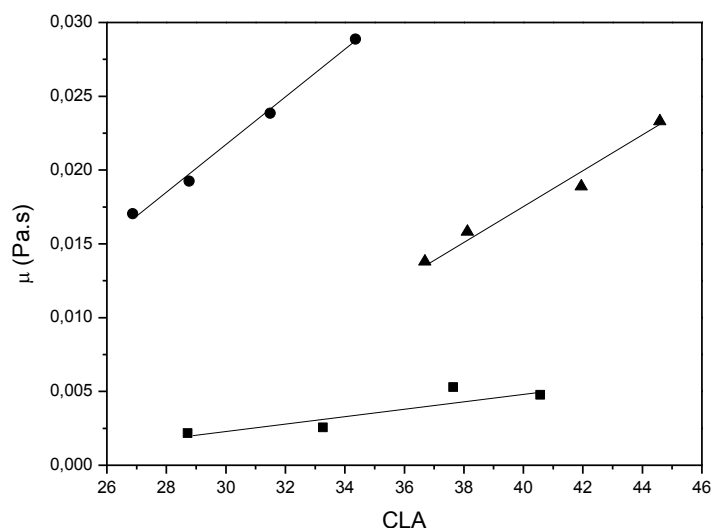
**Figura 29.** Relação entre a diferença de massa específica e o comprimento da linha de amarração para SABs formados por PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00. 25,0 °C (▲) e 40,0 °C (Δ).

Estes resultados e percepções estão em concordância com os dados reportados por Murugesan e Perumalsamy e Minim *et al.*<sup>13,21</sup> Paradoxalmente, o incremento da temperatura reduz a diferença das massas específicas entre as fases para os SABs formados pelos PEGs 1500 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>, à revelia do sistema formado por PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> que possui efeito contrário (Figura 28). Da mesma forma, para os SABs de PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup>, a elevação da temperatura não traduz um decréscimo nos valores de viscosidade. Isto pode ser explicado embasando em seu equilíbrio de fase. Pelos diagramas de fases, Figura 21, percebemos que à medida que a temperatura se eleva de 25,0 °C para 40,0 °C há a redução da área bifásica, ou seja, há a necessidade de maiores quantidades de componentes para a segregação das fases. Com isso, as fases superiores e inferiores desses SABs comportariam maiores concentrações dos solutos, o que aumenta os valores das propriedades intensivas estudadas, conforme os resultados mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12.

Avaliando o efeito da massa molar sobre a viscosidade das fases mantendo a temperatura constante, pode-se notar que em ambas as temperaturas, quanto maior a massa molar do PEG formador do SAB, maiores foram os valores das viscosidades das respectivas fases superiores.

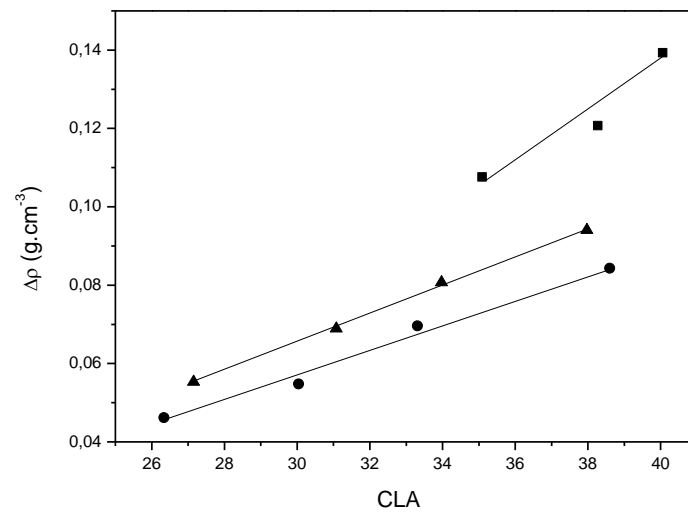
Mei *et al.*<sup>16</sup> apresentou resultado semelhante. O anterior estudo viscosimétrico das soluções de PEGs de diferentes massas molares (Figura 18) indicou a pouca

influência da concentração salina sobre as fases superiores na viscosidade. O efeito da massa molar pode ser visto no gráfico da Figura 30 para a temperatura de 40,0 °C.



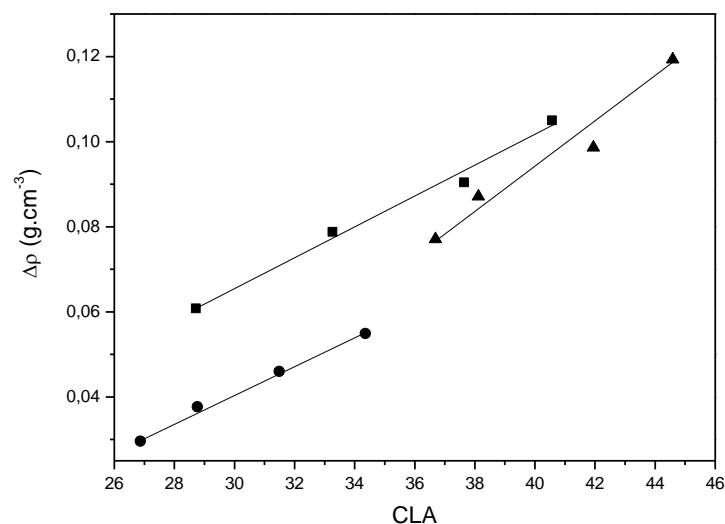
**Figura 30.** Efeito da massa molar sobre a viscosidade dinâmica da fase superior de SABs formados por PEG +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00 a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●)  $\text{g.mol}^{-1}$ .

O efeito da massa molar sobre a diferença de massa específica das fases repercutiu de forma diferente. Para 25,0 °C, quanto menor a massa molar do PEG formador do SAB, maiores foram às diferenças de massas específicas entre as fases e, por consequência, mais difíceis foram os processos de separação de fase. Neste caso, o SAB formado pelo PEG 1500  $\text{g.mol}^{-1}$  apresentou mais dificuldade para separar de fase e o SAB formado pelo PEG 6000  $\text{g.mol}^{-1}$  separou de fase com mais facilidade (Figura 31), em congruência com os diagramas de fase (Figura 23).



**Figura 31.** Efeito da massa molar sobre a diferença de massa específica entre as fases de SABs formados por PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol<sup>-1</sup>.

O comportamento diferenciado dos SABs formados pelo PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> com relação a posição da binodal quando se eleva a temperatura (Figura 21), propiciou a estes maiores diferenças de massas específicas entre as fases que os de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> (Figura 32).



**Figura 32.** Efeito da massa molar sobre a diferença de massa específica entre as fases de SABs formados por PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 40,0 °C. PEG 1500 (■), PEG 3350 (▲), PEG 6000 (●) g.mol<sup>-1</sup>.

Os SABs formados pelo PEG 6000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  continuaram sendo os que apresentaram menores diferenças de massas específicas entre as fases, e assim, separando de fase com menores concentrações dos componentes para as duas temperaturas estudadas. De acordo com Albertsson<sup>38</sup>, a elevada diferença entre as massas específicas das fases e suas viscosidades não são fatores determinantes no tempo de separação de fases dos sistemas. Deve-se atentar também ao tempo necessário para as pequenas gotículas formadas durante a agitação, aglutinar-se em gotas maiores. Assim, em concentrações próximas do ponto crítico, a diferença de massa específica entre as fases é pequena, necessitando de maior tempo para a segregação e, longe do ponto crítico, a concentração de polímero e viscosidade são elevadas, acarretando um longo tempo de separação de fases. Assim, em termos operacionais, SABs de composições intermediárias são as melhores opções para futuras aplicações em escala industrial.

#### 5.4. CONCLUSÃO

Foram determinados dados de viscosidade dinâmica e massa específica para misturas binárias e ternárias (PEG + água; PEG +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + água) em diferentes temperaturas, e mantendo a temperatura e concentração constante ( $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ) variando a concentração salina. A viscosidade dinâmica dos PEGs (concentração ligeiramente constante) de diferentes massas molares apresentou um decréscimo à medida que a concentração salina elevava-se até a saturação da macromolécula com cátions do sal, iniciando o processo de separação de fase com o aumento da viscosidade. As soluções binárias aquosas de PEG tiveram um aumento nos valores de viscosidade e massa específica com a elevação da concentração em cada temperatura. A massa específica é praticamente independente da massa molar, diferentemente da viscosidade dinâmica. A temperatura possui uma relação inversa com a massa específica e viscosidade dinâmica.

Os dados de equilíbrios de fases para os sistemas PEG (1500, 3350 e  $6000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  em pH 7,00 foram obtidas nas temperaturas de 10,0, 25,0 e  $40,0\text{ }^\circ\text{C}$ . A medida das propriedades físico-químicas, massa específica das fases e viscosidade dinâmica da fase superior, foi obtida nas temperaturas de 25,0 e  $40,0\text{ }^\circ\text{C}$ . As propriedades físico-químicas investigadas, em geral, aumentaram com o incremento do

CLA para cada temperatura avaliada. Deve-se ressaltar a particularidade associada aos SABs formados pelo PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup>. De modo contrário aos outros SABs apresentados (processo endotérmico de separação de fase), o incremento de temperatura desfavorece a formação do sistema bifásico necessitando de maiores concentrações dos componentes para a sua formação. Desta forma, o aumento da composição global dos componentes podem ter contribuído para a elevação dos valores das propriedades físico-químicas estudadas.

## 5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. Sistema aquoso bifásico: Uma alternativa eficiente para extração de íons. *Quím. Nova* **2006**, 29, 1332-1339.
2. Cláudio, A. F. M.; Freire, M. G.; Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Coutinho, J. A. P. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2010**, 75, 39-47.
3. Nascimento, K. S.; Azevedo, A. M.; Cavada, B. S.; Aires-barros, M.R. Partitioning of *Canavalia brasiliensis* Lectin in Polyethylene Glycol - Sodium Citrate Aqueous Two-Phase Systems. *Separation Science and Technology* **2010**, 45, 2180-2186.
4. Nascimento, K. S.; Rosa, P. A. J.; Cavada, B. S.; Azevedo, A. M.; Airesbarros, M. R. Partitioning and recovery of *Canavalia brasiliensis* lectin by aqueoustwo-phase systems using design of experiments methodology. *Separation and Purification Technology* **2010**, 75, 48-54.
5. Mokhtarani, B.; Mortaheb, H. R.; Mafi, M.; Amini, M. H. Partitioning of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactalbumin in aqueous two-phase systems of polyvinylpyrrolidone and potassium phosphate. *J. Chromatogr. B* **2011**, 879, 721-726.
6. Bulgariu, L.; Bulgariu, D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2013**, 118, 209-216.
7. Mageste, A.B.; Lemos, L. R.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. 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. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 7623-7629.

8. Matos, T.; Johansson, H. -O; Queiroz, J. A.; Bulow, L. Isolation of PCR DNA fragments using aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2014**, 122, 144-148.
9. Souza Junior, E. C.; Coimbra J. S. R.; de Oliveira, E. B.; Bonomo, R. C. F. Recovery of casein-derived peptides with in vitro inhibitory activity of angiotensin converting enzyme (ACE) using aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B* **2014**, 973, 84-88.
10. Lopes, A. M.; Santos-Ebinuma, V. C.; Apolinário, A. C.; Mendonça Júnior, F. J. B.; Damasceno, B. P. G. L.; Pessoa Júnior, A.; da Silva, J. A. 5CN05 partitioning in an aqueous two-phase system: A new approach to the solubilization of hydrophobic drugs. *Process Biochemistry* **2014**, 49, 1555-1561.
11. Li, S.; Cao, X. Enzymatic synthesis of Cephalexin in recyclable aqueous two phase systems composed by two pH responsive polymers. *Biochemical Engineering Journal* **2014**, 90, 301-306.
12. Albertsson, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1986.
13. Murugesan, T.; Perumalsamy, M. Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol 2000 + Salt + Water Systems from (298.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1290-1293.
14. Saravanan, S.; Reena, J. A.; Rao, J. R.; Murugesan, T.; Nair, B. U. Phase Equilibrium Compositions, Densities, and Viscosities of Aqueous Two-Phase Poly(ethylene glycol) + Poly(acrylic acid) System at Various Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1246-1249.
15. Regupathi, I.; Murugesan, S.; Aramesh, S. P.; Govindarajan, R.; Thanabalan, M. Densities and Viscosities of Poly(ethylene glycol) 4000 + Diammonium Hydrogen Phosphate + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 1100-1106.
16. Mei, L.-H.; Lin, D.-Q.; Zhu, Z.-Q.; Han, Z.-X. Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol + Salt + Water Systems at 20 °C. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 1168-1171.
17. Gunduz, U. Viscosity prediction of polyethylene glycol dextran-water solutions used in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B* **2000**, 743, 181-185.
18. Gunduz, U. Evaluation of viscosities of aqueous two-phase systems containing protein. *J. Chromatogr. B* **2004**, 807, 157-161.
19. Mutalib, F. A. A.; Jahim, J. M.; Bakar, F. D. A., Mohammad, A. W. M., Hassan, O. Characterisation of new aqueous two-phase systems comprising of Dehypon® LS54 and

- K4484® Dextrin for potential cutinase recovery. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 123, 183–189.
20. 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 PEO 1500 + Thiosulfate + H<sub>2</sub>O at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 274–279.
21. Sampaio, V. S.; Bonomo, R. C. F.; Monteiro Filho, E. S.; Minim, V. P. R.; Minim, L. A. Physical Properties and Liquid–Liquid Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Containing Poly(ethylene glycol) + Potassium Chloride + Sodium Polyacrylate. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 3651-3657.
22. Romero, J. T.; Coimbra, J. S.; Gabas, A. L.; Rojas, E. E. G.; Minim, L. A.; Telis, V. R. N. Dynamic of Binary and Ternary Mixtures Containing Poly(Ethylene Glycol), Potassium Phosphate, and Water. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 1340-1343.
23. Silva, R. M. M.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R.; Rojas, E. E. G.; Da Silva, L. H. M.; Minim, V. P. R. Density, Electrical Conductivity, Kinematic Viscosity, and Refractive Index of Binary Mixtures Containing Poly (ethylene glycol) 4000, Lithium Sulfate, and Water at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 1567-1570.
24. Minim, L. A.; Bonomo, R. C. F.; Amaral, I. V.; Reis, M. F. T.; Oliveira, A. A. A.; Minim, V. P. R. Density and Viscosity of Binary and Ternary Mixtures of Poly(ethylene glycol) and Poly(acrylic acid, sodium salt) at Temperatures of (288.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 2328-2332.
25. Cheluget, E. L.; Gelinias, S.; Vera, J. H.; Weber, M. E. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixtures of poly(propylene glycol) with sodium chloride. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, 39, 127–130.
26. Zaslavsky, B. Y. *Aqueous Two-Phase Partitioning, Physical Chemistry and Bio-analytical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1995.
27. Silva, L. H. M.; Loh, W. Calorimetric investigation of the formation of aqueous two phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide), and electrolytes (or dextran). *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10069-10073.
28. Kabalnov, A.; Olsson, U.; Wennerstrom, H. Salt Effects on Nonionic Microemulsions Are Driven by Adsorption/Depletion at the Surfactant Monolayer. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6220-6230.

29. Karlstrom, G.; Carlsson, A.; Lindman, B. Phase Diagrams of Nonionic Polymer-Water Systems. Experimental and Theoretical Studies of the Effects of Surfactants and Other Cosolutes. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5005-5015.
30. Florin, E.; Kjellander, R.; Eriksson, J. C. Salt Effects on the Cloud Point of the Poly(ethylene oxide) + Water System. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1984**, *80*, 2889-2910.
31. Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*; 2ª Ed. Edgard Blücher: São Paulo, 2004.
32. Gonzalvez-Tello, P.; Camacho, F.; Blásquez, G. Density and Viscosity of Concentrated Aqueous Solutions of Polyethylene Glycol. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 611-614.
33. Ninni, L.; Burd, H.; Fung, W. H.; Meirelles, A. J. A. Kinematic Viscosities of Poly(ethylene glycol) Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 324-329.
34. Levine, I. N. *Físico-Química*, 6ª ed.; LTC: Rio De Janeiro, 2012. v. 1.
35. Netz, P. A.; Ortega, G. G. *Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*; Artmed: Porto Alegre, RS: 2002.
36. Young, H. D.; Freedman, R. A. *Física II: Termodinâmica e Ondas*, 10ª Ed.; Addison Wesley: São Paulo, 2003.
37. da Silva, A. S. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos bifásicos formados por polietilenoglicol (1500, 3350 e 6000), sais de fosfato e água em diferentes temperaturas.** Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito santo, Vitória, 2014.
38. Albertsson, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*; John Wiley & Sons: New York, 1960.

## 6. CONCLUSÃO GERAL

Na primeira parte deste trabalho foram determinados dados de equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos formados pelo copolímero tribloco L64 + sais de fosfato de potássio + água em diferentes temperaturas e pH.

Na segunda parte, foram determinados a viscosidade dinâmica e massa específica de diversas soluções aquosas binárias de PEG de diferentes massas molares (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) em diferentes temperaturas, em soluções ternárias contendo PEG + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O mantendo a temperatura constante e em SABs formados por misturas ternárias em pH 7,00.

A formação de um banco de dados sólido acerca desses sistemas possibilita a versatilidade de trabalho, como a troca de um sistema de extração dispendioso e tóxico por outro, como os de L64 apresentados.

Em outra vertente, os resultados de viscosidade dinâmica e massa específica determinados são importantes para o delineamento de equações matemáticas que ajudam a prever partições de analitos estratégicos e a construção de extratores mecânicos utilizados na indústria biotecnológica.

## 7. ANEXOS

### Preparo dos sistemas aquosos bifásicos para as medidas de viscosidade dinâmica e massa específica.

Para a construção dos sistemas aquosos bifásicos (SABs), foram necessários preparar soluções aquosas dos PEGs (1500, 3350 e 6000 g.mol<sup>-1</sup>) na faixa de concentração 50-60 % m/m e soluções aquosas em pH ≈ 7,00 de fosfato monobásico e dibásico de sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) com razão em massa de aproximadamente 2,6020 a 20 % m/m. Abaixo seguem as tabelas das massas e concentrações de soluções utilizadas para o preparo dos SABs e as composições globais calculadas.

**Tabela 1A.** SABs formados por PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C para a determinação de viscosidade dinâmica e massa específica.

Sistemas	Massas experimentais (g)				Composição dos SABs (% m/m)	
	m <sub>sal</sub>	m <sub>água</sub>	m <sub>PEG1500</sub>	m <sub>total</sub>	100W <sub>s</sub>	100W <sub>PEG1500</sub>
1	23,4662	7,1155	16,4652	47,0469	9,98	18,45
2	25,0709	6,5394	15,4354	47,0457	10,76	19,60
3	27,1529	3,5658	16,3329	47,0516	11,65	20,74

**Observação:** O sistema 1 foi preparado com uma solução tampão de fosfato de sódio de concentração 20,0087 % m/m e uma solução aquosa de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> à 52,7059 % m/m. Para os sistemas 2 e 3 uma solução tampão de concentração 20,1847 % m/m e uma solução aquosa de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> a 59,7352 % m/m foram utilizados.

**Tabela 2A.** SABs formados por PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 40,0 °C para a determinação de viscosidade dinâmica e massa específica.

Sistemas	Massas experimentais (g)				Composição dos SABs (% m/m)	
	m <sub>sal</sub>	m <sub>água</sub>	m <sub>PEG1500</sub>	m <sub>total</sub>	100W <sub>s</sub>	100W <sub>PEG1500</sub>
1v	19,5788	15,6212	11,9199	47,1199	8,35	15,33
1m	19,4174	15,7441	12,0199	47,1814	8,27	15,31
2	20,5542	13,1406	13,3039	46,9987	8,79	17,02
3	22,0164	10,4866	14,5710	47,0740	9,40	18,61
4	23,2986	8,0319	15,7110	47,0415	9,96	20,08

**Observações:** O sistema 1v (somente para a determinação da viscosidade dinâmica) foi preparado a partir da soma das massas de duas soluções de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> (8,0003 g a 60,5246 % m/m + 3,9196 g a 60,7156 % m/m) e uma solução salina a 19,9266 % m/m. Para o preparo dos sistemas 1m (para a determinação da massa específica) à 4, foram utilizadas uma solução salina a 20,1070 % m/m e uma solução de PEG 1500 g.mol<sup>-1</sup> a 60,1155 % m/m. Os sistemas 2, 3 e 4 foram usados para as medidas de viscosidade dinâmica e massa específica.

**Tabela 3A.** SABs formados por PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C para a determinação de viscosidade dinâmica e massa específica.

Sistemas	Massas experimentais (g)				Composição dos SABs (% m/m)	
	m <sub>sal</sub>	m <sub>água</sub>	m <sub>PEG3350</sub>	m <sub>total</sub>	100W <sub>s</sub>	100W <sub>PEG 3350</sub>
1	17,6704	14,1182	13,2741	45,0627	7,85	14,70
2	19,0032	11,6564	14,4021	45,0617	8,45	15,95
3	20,7359	9,5871	15,2167	45,5397	9,12	16,68
4	22,7284	6,6221	15,7057	45,0562	10,10	17,40

**Observação:** Os sistemas foram preparados com solução tampão de fosfato de sódio a 20,0285 % m/m e solução aquosa de PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> a 49,9083 % m/m.

**Tabela 4A.** SABs formados por PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 40,0 °C para a determinação de viscosidade dinâmica e massa específica.

Sistemas	Massas experimentais (g)				Composição dos SABs (% m/m)	
	m <sub>sal</sub>	m <sub>água</sub>	m <sub>PEG3350</sub>	m <sub>total</sub>	100W <sub>s</sub>	100W <sub>PEG 3350</sub>
1	20,3974	9,4955	17,1871	47,0800	8,68	18,20
2	21,4166	7,9083	18,3947	47,7196	8,99	19,22
3	22,3023	5,6165	19,1088	47,0276	9,50	20,26
4	19,9553	2,1720	19,0194	41,1467	9,71	23,04

**Observação:** Estes sistemas foram preparados com uma solução aquosa de PEG 3350 g.mol<sup>-1</sup> a 49,8510 % m/m e salina a 20,0245 % m/m.

**Tabela 5A.** SABs formados por PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 25,0 °C para a determinação de viscosidade dinâmica e massa específica.

Sistemas	Massas experimentais (g)				Composição dos SABs (% m/m)	
	m <sub>sal</sub>	m <sub>água</sub>	m <sub>PEG6000</sub>	m <sub>total</sub>	100W <sub>s</sub>	100W <sub>PEG6000</sub>
1	17,9110	15,6091	11,4911	45,0112	7,95	12,40
2	19,0567	13,5406	12,4643	45,0616	8,45	13,44
3	19,0808	10,1424	12,8064	42,0296	9,07	14,80
4	21,0105	6,8816	14,4553	42,3474	9,91	16,58

**Observação:** Foram utilizados soluções aquosas de PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> e sal nas concentrações de 48,5768 % m/m e 19,9697 % m/m, respectivamente.

**Tabela 6A.** SABs formados por PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH 7,00 a 40,0 °C para a determinação de viscosidade dinâmica e massa específica.

Sistemas	Massas experimentais (g)				Composição dos SABs (% m/m)	
	m <sub>sal</sub>	m <sub>água</sub>	m <sub>PEG6000</sub>	m <sub>total</sub>	100W <sub>s</sub>	100W <sub>PEG6000</sub>
1	16,5608	19,0513	11,5054	47,1175	7,04	12,25
2	17,2671	17,1550	12,5986	47,0207	7,35	13,44
3	18,1098	15,1363	13,8831	47,1292	7,69	14,77
4	18,9451	12,8378	15,2004	46,9833	8,07	16,23

**Observação:** Foram utilizados soluções aquosas de PEG 6000 g.mol<sup>-1</sup> e sal nas concentrações de 50,1536 % m/m e 20,0245 % m/m, respectivamente.