

Análise termodinâmica das forças atrativas e repulsivas determinando a partição do azul de metileno em sistema aquoso bifásico (SAB)

Yara L. Coelho¹ (PG), Gabriel M. Dias Ferreira¹ (PG), Guilherme M. D. Ferreira¹ (PG), Pamela R. Patrício¹ (PG), Maria C. Hespanhol da Silva¹ (PQ), Luis H. M. da Silva^{1*} (PQ), *luhen@ufv.br

¹Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Depto. de Química, Universidade Federal de Viçosa

Palavras Chave: azul de metileno, partição, microcalorimetria, SAB.

Abstract

Thermodynamic analysis of attractive and repulsive forces driving methylene blue partition (MB) in aqueous two-phase system (ATPS). EO-MB attractive and salt-MB repulsive enthalpic interactions overcome entropic decrease in MB ATPS partitioning.

Introdução

Embora os SABs sejam amplamente utilizados na extração de diversos compostos, as forças motrizes que dirigem a distribuição de solutos nos mesmos, ainda não são bem compreendidas. Por isso é relevante investigar a termodinâmica de partição de solutos nestes sistemas. Este trabalho determina os parâmetros termodinâmicos de transferência do corante azul de metileno (AM) no SAB PEO 1500 + H₂O + Li₂SO₄.

Resultados e Discussão

Para determinar qual é a espécie química do AM particionada no SAB obteve-se o coeficiente de partição (K_{AM}) em função da concentração de AM, [AM], Figura 1.

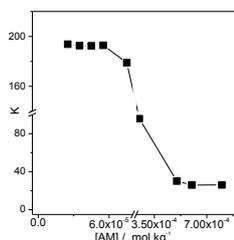


Figura 1. K_{AM} em função de sua concentração no comprimento de linha de amarração (CLA) 51.67 % (m/m) do SAB PEO 1500 + H₂O + Li₂SO₄, à 298,15 K.

No 1° patamar ([AM] baixa), monômeros de AM foram transferidos para fase superior (FS), enquanto que no 2° patamar os dímeros foram distribuídos entre as duas fases. Esta interpretação foi confirmada por fluorescência. Para que apenas os monômeros sejam particionados a [AM] = 3.5x10⁻⁵ mol kg⁻¹ foi escolhida. A fig. 2 mostra os valores de K_{AM} e $\Delta_{tr}G^\circ$ versus o CLA do SAB.

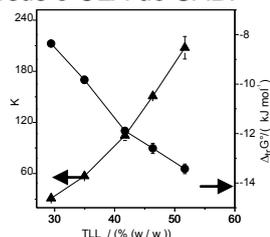


Figura 2. Partição do AM em função do CLA para o SAB formado por PEO 1500 + H₂O + Li₂SO₄, à 298,15 K.

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender

$K_{AM} > 1$ ou $\Delta_{tr}G^\circ < 0$ indicam uma preferência do AM pela fase rica em polímero. Para compreender a termodinâmica de partição é necessário decompor $\Delta_{tr}G^\circ$ em $\Delta_{tr}H^\circ$ (entalpia de transferência) e $\Delta_{tr}S^\circ$ (entropia de transferência) utilizando entalpias de excesso, $H_{AM}^{E,\infty}$. A tabela 1 mostra $H_{AM}^{E,\infty}$ calculada por $H_{AM}^{E,\infty}(\text{fase}) = \lim_{[AM] \rightarrow 0} H_{AM}^E(\text{fase})$ e as energias de interação [$E_{AM-i} = H_{AM}^{E,\infty}(\text{fase}) - H_{AM}^{E,\infty}(H_2O)$].

Tabela 1. Valores de $H_{AM}^{E,\infty}$ / kJ mol⁻¹ na FS e fase inferior (FI) de cada CLA do SAB PEO 1500 + Li₂SO₄ + H₂O, à 298,15 K.

CLA	$H_{AM}^{E,\infty}$ FS	E_{AM-EO}	$H_{AM}^{E,\infty}$ FI	E_{AM-sal}
29,43	-0,30±0,01	-7,58±0,38	22,84±0,62	15,56±0,99
34,97	-0,50±1,38	-7,78±1,75	25,34±1,21	18,06±1,58
41,71	-0,74±0,44	-8,02±0,82	27,60±0,89	20,32±1,26
46,36	-3,33±1,50	-10,61±1,88	34,01±5,68	26,73±6,05
51,67	-1,39±1,39	-8,67±1,76	40,42±2,52	33,14±2,89

Existe uma interação AM-óxido de etileno (EO) específica e entalpicamente favorável, enquanto a interação AM-sal é repulsiva. A fig. 3 mostra os valores de $\Delta_{tr}H^\circ$ ($\Delta_{tr}H^\circ = H_{AM}^{E,\infty}(FS) - H_{AM}^{E,\infty}(FI)$) e $T\Delta_{tr}S^\circ$ versus o CLA.

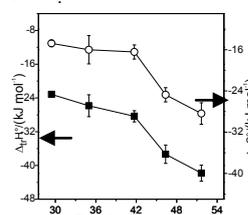


Figura 3. Contribuição entálpica e entrópica para a partição do AM no SAB formado por PEO 1500 + H₂O + Li₂SO₄, à 298,15 K.

O processo de transferência do AM é entalpicamente dirigido resultante das interações atrativas (AM-EO) e repulsivas (AM-Sal). Isto ocorre, mesmo, com um decréscimo entrópico do sistema, causado pela transferência do AM de uma região com maior número de configurações moleculares (FI) para uma região com menor grau de liberdade translacional (FS).

Conclusões

A transferência do AM em SAB formado por PEO 1500 + H₂O + Li₂SO₄ é mais favorável com o aumento do CLA. Os valores E_{AM-EO} e E_{AM-sal} apontam que a concentração do AM na FS do SAB ocorre devido a interação atrativa AM-PEO e uma interação repulsiva AM-eletrólito.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCTAA.