

ANÁLISE DAS INTERAÇÕES ENTRE OS COMPONENTES HIDRÓXIDO DE SÓDIO, COPOLÍMERO TRIBLOCO E ÁGUA EM UM SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO

ANALYSIS OF THE INTERACTIONS BETWEEN COMPONENTS SODIUM HYDROXIDE, TRIBLOCK COPOLYMER AND WATER IN A TWO-PHASE AQUEOUS SYSTEM

GÉSSICA CONRADO ARAÚJO¹, INGRID RODRIGUES DA CRUZ¹, MARIANA SILVA D'AVILA BITTENCOURT¹, THÁIS DE SOUZA ROSA¹, THAYNÁ GONZAGA OLIVEIRA¹, BRUNO SANTOS MALAQUIAS^{2*}

1. Acadêmico de graduação do curso Engenharia Química da Faculdade Única de Ipatinga; 2. Docente no curso de Engenharia Química da Faculdade Única de Ipatinga.

* Rua Salerno, 299, Bethânia, Ipatinga, Minas Gerais, Brasil. CEP: 35164-779. bruno-malaquias@outlook.com.

Recebido em 02/10/2021. Aceito para publicação em 27/10/2021

RESUMO

O sistema aquoso bifásico (SAB) tem sido estudado como alternativa à extração líquido-líquido tradicional (ELT) devido à crescente preocupação com a proteção ambiental. Métodos alternativos de SAB com polímeros termossensíveis vem sendo utilizados com o objetivo de melhoria da separação. Uma análise da interação dos componentes de um sistema aquoso bifásico formado pelo copolímero tribloco L35, hidróxido de sódio e água foi realizada, e a relevância destes para a massa total foi mensurada. Os dados foram medidos em função de quatro temperaturas (283,15 K; 293,15 K; 303,15 K e 313,15 K). O experimento permitiu estudar estatisticamente o comportamento dos componentes envolvidos na formação do SAB proposto, mostrando que o NaOH e o L-35 são os que governam, com maior intensidade, o sistema formado.

PALAVRAS-CHAVE: Sistema aquoso bifásico, polímero, hidróxido de sódio, sodium hydroxide.

ABSTRACT

Aqueous two-phase system (ATPS) has been studied as an alternative to traditional liquid-liquid extraction (LLE) due to the growing concern with environmental protection. Alternative methods of ATPS with thermosensitive polymers have been used to improve the separation. An analysis of the interaction of the components of an aqueous two-phase system formed by the triblock copolymer L35, sodium hydroxide and water were performed and their relevance to the total mass was measured. The data were measured as a function of four temperatures (283.15 K, 293.15 K, 303.15 K and 313.15 K). The experiment allowed to statistically study the behavior of the components involved in the formation of the proposed ATPS, showing that NaOH and L-35 are the ones that govern, with greater intensity, the formed system.

KEYWORDS: Aqueous biphasic system, aqueous two-phase system, polymer, sodium hydroxide.

1. INTRODUÇÃO

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica empregada na separação de componentes de uma mistura heterogênea de líquidos. Entretanto, sistemas formados por um solvente orgânico e uma solução aquosa, geralmente não são adequados para a separação de moléculas biológicas devido à baixa solubilidade das proteínas nestes sistemas¹.

Os sistemas aquosos bifásicos (SAB) são um tipo alternativo de extração líquido-líquido que vem ganhando destaque industrial e acadêmico, tanto por serem um método muito eficiente para purificação e extração de produtos biológicos, incluindo proteínas, material genético, bionanopartículas, células e organelas¹, como também por serem considerados mais seguros para o meio ambiente por não usarem os habituais compostos orgânicos voláteis. Além disso, apesar de ser menos explorado, este sistema também é útil na partição de íons metálicos¹.

Devido a exponencial ascensão das atividades industriais, observa-se também crescente preocupação com a preservação ambiental e a utilização de métodos analíticos limpos. Os sistemas aquosos bifásicos (SAB) são uma excelente alternativa, pois esse método utiliza componentes economicamente viáveis, disponíveis, que não são tóxicos e nem inflamáveis².

O SAB pode ser formado por dois polímeros, um polímero e um sal, um líquido iônico e um sal, ou um álcool de baixo peso molecular e um sal misturados em uma concentração limite, formando assim duas fases imiscíveis³. Devido ao alto teor de água e à baixa tensão interfacial dos sistemas, o SAB também é adequado para extração e purificação de biomoléculas, pois raramente ocorre perda de atividade biológica ou desnaturação¹. Para a formação de um sistema bifásico é necessário que o sistema esteja em determinadas condições termodinâmicas específicas de temperatura, pressão e composição⁴.

Os polímeros mais comumente usados nestes sistemas são o polietilenoglicol e o dextrano. A utilização do polímetro L35, se deve à sua natureza termossensível, ou seja, ele sofre separação de fases por meio de uma mudança moderada de temperatura. O L35 é um copolímero tribloco formado por matrizes de unidades de óxido de etileno e óxido de propileno. Também chamado de polímero de separação térmica, este tipo de polímero possui ponto de nuvem mais baixo⁵.

O objetivo deste trabalho foi estudar as possíveis interações existentes entre os componentes que o constituem o SAB formado por água, copolímero tribloco L-35 e hidróxido de sódio (NaOH).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é uma operação unitária (Figura 1) de extrema importância para a indústria química. Sendo composta basicamente por três componentes: solução, soluto e solvente. Com intuito de separar o soluto da solução, adiciona-se um tipo de solvente que seja capaz de separar ambos durante o processo químico. Para que isso ocorra solução e solvente necessitam ser imiscíveis e de preferência que o soluto seja mais miscível no solvente do que na solução.

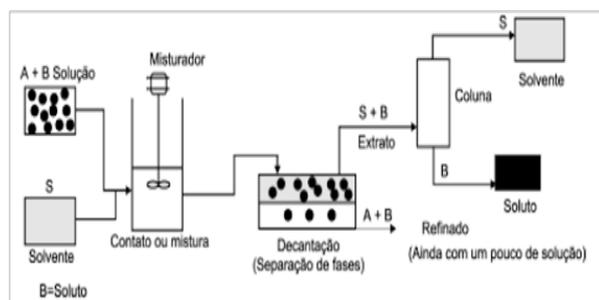


Figura 1. Etapas da Extração Líquido-Líquido. Fonte: BetaEq.⁷

Pode-se entender a extração líquido-líquido pela transferência dos solutos entre duas fases, dessa forma temos um sistema heterogêneo. Há diversas aplicações que se utilizam da ELL para facilitar a análise, esse procedimento auxilia melhorando a seletividade em técnicas de detecção, da mesma forma pode aumentar a sensibilidade de uma técnica isolando os componentes a serem analisados⁸.

Normalmente empregada quando não é viável a utilização de outras operações unitárias de separação, como a destilação, sendo mais aconselhável o uso da ELL quando certas substâncias se deterioram em baixas temperaturas ou se os pontos de evaporação são próximos um do outro. Então após a separação é formado um sistema heterogêneo, que tem como objetivo separar o elemento de interesse no processo, este é isolado e purificado após a reação química⁸.

Apesar de muito utilizada, a extração líquido-líquido sofre de algumas limitações como as características físicas e químicas da mistura a ser separada, além disso pode ser um fator que dificulte os

custos desse processo de separação ou até mesmo dificuldade para realizar o projeto de implantação escolhido⁹.

Sistema Aquoso Bifásico

A busca por melhorias das condições de processos com objetivo de minimizar os problemas ambientais e à saúde humana tem aumentado exponencialmente, sendo assim desenvolvidos métodos que promovam essa minimização. Um dos métodos utilizados na separação de componentes é a extração líquido-líquido (ELL), entretanto uma de suas limitações é o uso de solventes orgânicos que normalmente são danosos. Uma alternativa a ser adotada que apresenta menor índice de poluição, viável economicamente e seguro, são os sistemas aquosos bifásicos (SAB). São constituídos principalmente por água, e seus demais componentes, polímeros e sais orgânicos, não são tóxicos, os tornando seguros no âmbito ambiental¹⁰.

O SABs é conhecido desde meados do século XIX. Beijerinck identificou que solução aquosa e amido solúvel em dada temperatura e concentração, formam misturas turvas, e após repouso apresenta duas fases líquidas. Em seguida, Ostwald e Hertel descobriram que os amidos de diversas origens produziam diferentes diagramas de fases. No fim da década de 40, Dobry e Boyer-Kawenoki, estudaram sobre a miscibilidade de diversos pares de polímeros dissolvidos em soluções aquosas e solventes orgânicas, concluindo, ao final dos estudos, que era um fenômeno geral a incompatibilidade entre os polímeros. Entretanto, apenas com os estudos de Per-Ake Albertsson, na década de 50, foi possível visualizar a capacidade de aplicação deste sistema à divisão ou purificação de materiais biológicos¹¹.

Um dos sistemas estudados e que apresentam características interessantes são aqueles formados por água, hidróxido de sódio e copolímero tribloco L35. O hidróxido de sódio é um composto inorgânico em que suas propriedades como base forte são mais predominantes em sua descrição mais frequente, mas age como um sal neste processo, sendo capaz de formar espontaneamente um SAB quando nas condições ideais de temperatura, pressão e composição. Já em relação aos polímeros, são definidos como substâncias de alta massa molecular, constituídos de unidades repetitivas, que podem ser encontrados na natureza ou sintetizados.

Os polímeros que contêm duas ou mais unidades monoméricas diferentes são conhecidos como copolímeros. De acordo com a disposição de seus monômeros, os copolímeros podem ser divididos em quatro classes: em bloco, alternado, estatístico e enxertado. E os copolímeros em bloco podem ainda ser classificados em: dibloco, tribloco, multibloco e estrela¹².

Os copolímeros triblocos L35 são compostos de baixo custo, biocompatíveis e ambientalmente seguros, que foram introduzidos nos SAB's para separação e purificação de biomoléculas hidrofílicas e hidrofóbicas. Usualmente são formados por matrizes de unidades de

óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO), sendo uma macromolécula termo separadora com pontos de nuvem mais baixos. Ele se sobressai quando comparado a outros polímeros por apresentar uma capacidade de auto-organização para formar micelas, conforme mostrado na Figura 1¹³.

O copolímero tribloco L35, tem massa molar média numérica igual a 1900 g.mol^{-1} e é representado por $(\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11}$, ou seja, poli-(óxido de etileno)-bloco-poli(óxido de propileno)-bloco-poli(óxido de etileno). Sua macromolécula é constituída de duas regiões polares (EO), e uma região apolar (PO). Em um SAB, o L35 proporciona a solubilização de solutos insolúveis em água devido ao seu efeito hidrofóbico. Forma agregado molecular, chamado de micelas, quando está acima da concentração micelar crítica (CMC)¹⁴.

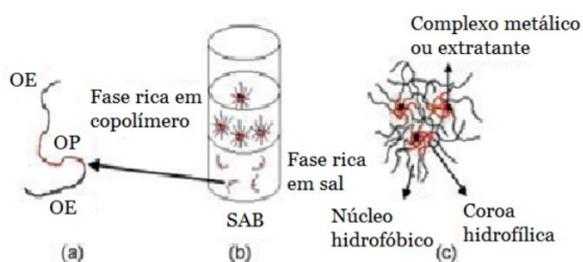


Figura 2. Modelo de formação de micelas: (a) Molécula de copolímero tribloco formado por blocos de óxido de propileno e óxido de etileno; (b) Sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e sal; (c) Complexo metálico ou extratante. **Fonte:** (Rodrigues, 2008 - Adaptada)⁶.

Para obtenção da curva binodal (diagrama de fases), inicialmente foi realizada a titulação turbidimétrica. Após a preparação da solução padrão de sal e polímero, para obter o equilíbrio termodinâmico, a amostra foi colocada em repouso por um dia. Posteriormente 1,0 grama da solução foi transferida para o tubo de ensaio, levado ao banho termostatizado (utilizando água destilada), por cerca 20 minutos.

Ao final dos 20 minutos, o tubo de ensaio foi retirado e iniciada a titulação turbidimétrica. Uma fração de $10 \mu\text{L}$ da solução de sal foi adicionada por vez, mantendo a agitação do tubo até constatar a turvação e registrando o volume utilizado de sal. Esse procedimento foi repetido quando adicionado $100 \mu\text{L}$ de água destilada ao tubo de ensaio até à amostra tornar-se límpida. Todo o processo foi repetido para obtenção de aproximadamente 40 pontos.

Para realizar titulação turbidimétrica, a fim de obter maior exatidão, foi utilizada a análise de triplicatas e os resultados empregados na avaliação.

Foram obtidos dados de 100 resultados por titulação turbidimétrica, divididas em quatro grupos de 25 resultados de titulação em quatro temperaturas diferentes, sendo elas 10°C , 20°C , 30°C e 40°C , nas quais foram quantificados a massa total e a porcentagem de L35, H_2O e NaOH em cada. Os dados foram avaliados por meio do programa estatístico Minitab, em que foi criado o experimento fatorial para análise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico de Pareto de efeitos padronizados (Figura 3) é usado para se verificar os valores absolutos dos efeitos, desde o maior até o menor efeito. A linha de referência indica quais efeitos são estatisticamente relevantes de acordo com o nível de significância α , especificada através do método de seleção *stepwise*.

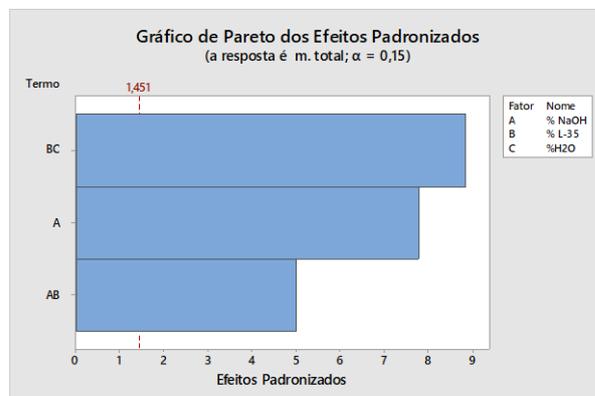


Figura 3. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a resposta M. Total. **Fonte:** elaborado pelos autores (2021).

Para a resposta “massa total” com o α padrão de 0,15; as variáveis A (%NaOH), B (%L-35) e C (%H₂O) são significativas para o modelo. As variáveis B e C não são significativas individualmente, porém são importantes pelo fato de possuírem interação BC relevante; já a variável A possui significância tanto individualmente quanto em interação AB.

No gráfico de probabilidade normal de resíduos (Figura 4), é possível verificar se os resíduos seguem uma distribuição normal. Nota-se que os pontos se localizam ao longo da linha ajustada e seguem aproximadamente a linha reta que está localizada entre os limites de confiança, havendo uma leve assimetria à esquerda. Não é possível detectar outliers.

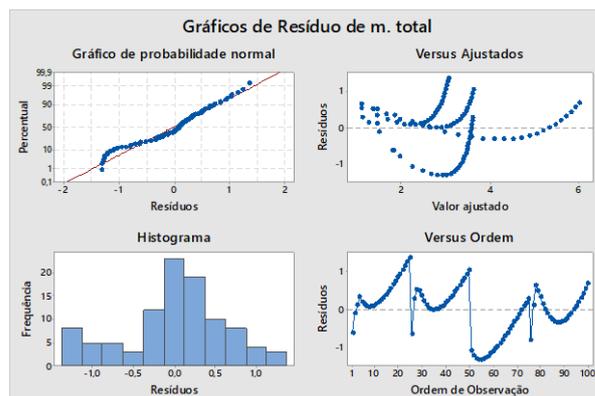


Figura 4. Resíduos para a resposta M. Total. **Fonte:** elaborado pelos autores (2021).

O histograma possui os pontos de dados suficientes para criar uma quantidade de intervalos satisfatória. Ele segue uma curva parcialmente satisfatória, possuindo uma assimetria à esquerda.

No gráfico versus ajustados, os resíduos não estão dispersos aleatoriamente em torno de zero, não formando variância constante. Eles formam quatro

curvas definidas semelhantes à de parábolas, o que é condizente com a divergência entre o caráter polinomial deste sistema e o caráter linear da análise. As quatro curvas são referentes aos resultados obtidos ao longo do experimento para quatro temperaturas diferentes.

No gráfico versus ordem é detectável a dependência do tipo cíclica dos resíduos em relação ao tempo, exibindo novamente as linhas similares a parábolas.

A termosensibilidade do experimento é diretamente conectada com sua dependência temporal detectada, pois os resultados variam em função da temperatura ao longo do tempo como é possível perceber quando ao avaliar os dados dos gráficos Versus Ordem e Versus ajustados para a variável temperatura, como é mostrado nas figuras 5 a 7.

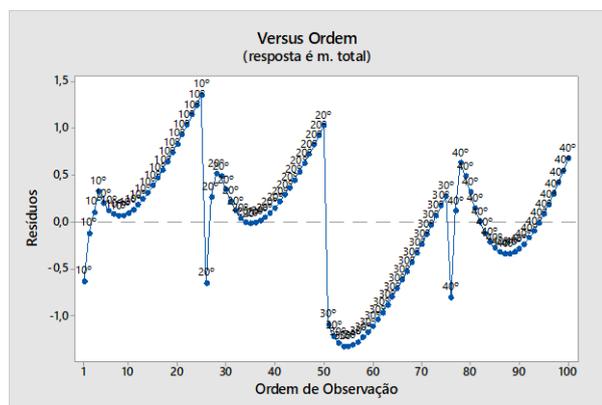


Figura 5. Resíduos Versus Ordem com Rótulo de dados para temperatura. **Fonte:** elaborado pelos autores (2021).

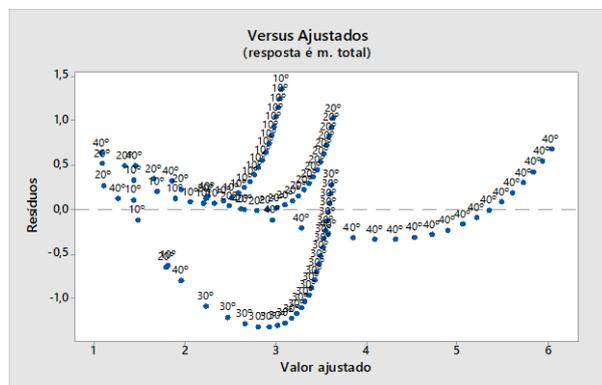


Figura 6. Resíduos Versus Ajustados com Rótulo de dados para temperatura. **Fonte:** elaborado pelos autores (2021).

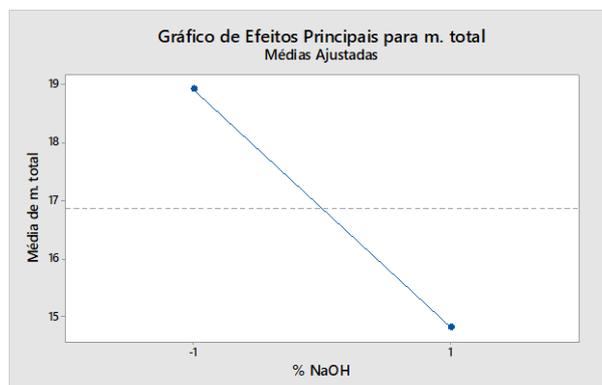


Figura 7. Efeitos Principais para a resposta M. Total. **Fonte:** elaborado pelos autores (2021).

O gráfico de efeitos principais mostra como um ou mais fatores categóricos influenciam na resposta contínua. Quanto mais próxima de estar paralela ao eixo x, menos efeito ela representa. A linha de resultado do gráfico possui uma alta inclinação, o que indica que existe um nível alto de interação. Quanto maior for o teor (% NaOH), a média de massa total será menor, em contrapartida, quanto menor for o teor (% NaOH) maior será a massa total.

Na figura 8 é possível perceber que a interação do NaOH com L35 é forte, pelo fato de que suas linhas possuem uma inclinação e extensão bem acentuadas. É notável também que o crescimento da porcentagem de ambos compostos, NaOH e L35, é diretamente proporcional, já que é possível observar que eles crescem de forma diretamente proporcional, pois suas linhas praticamente se sobrepõem. O contrário é notado na interação de L35 e H₂O, que é inexistente ou extremamente fraca, pois as linhas se apresentam visualmente completamente na horizontal.

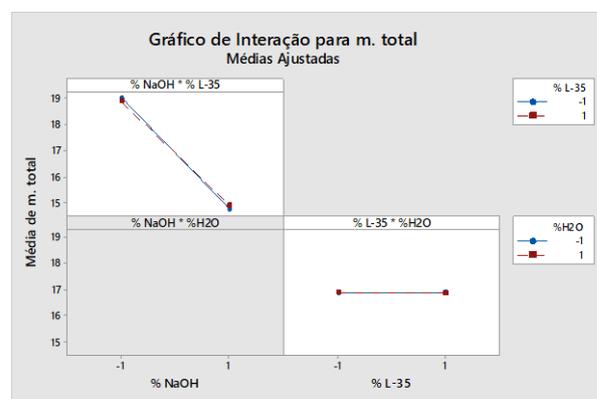


Figura 8. Interação para M. Total – Médias Ajustadas. **Fonte:** elaborado pelos autores (2021).

4. CONCLUSÕES

Foram realizadas as titulações turbidimétricas, nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C e 40°C. Os resultados foram avaliados por meio de programa Estatístico Minitab, permitindo verificar que somente o hidróxido de sódio apresenta efeito significativo quando avaliado isoladamente. Além disso, observa-se a influência da interação do copolímero tribloco L-35 e água, bem como do hidróxido de sódio e copolímero tribloco L-35.

Os resultados mostraram, ainda, que o experimento possui influência temporal, o que se justifica pelo fato da turbidez formada na solução testada acontece após certo intervalo de tempo em que ela é mantida a uma dada temperatura.

Em resumo, o experimento permitiu estudar estatisticamente o comportamento dos componentes envolvidos na formação do SAB proposto, mostrando que o NaOH e o L-35 são os que governam, com maior intensidade, o sistema formado.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Asenjo JA, Andrews BA. Aqueous Two-Phase Systems for Protein Separation: a perspective. *J Chromatogr A*. 2011; 1218(49):8826-8835.
- [2] Neto AV. Sistemas Aquosos Bifásicos, Convencionais e à Base de Glicerol, Aplicados a Matrizes de Interesse Ambiental e Econômico [tese]. Belo Horizonte: UFMG, 2019.
- [3] Ruiz-Ruiz F, Benevides J, Aguilar O, Rito-Palomares M. Aqueous Two-Phase Affinity Partitioning Systems: Current Applications and Trends. *J Chromatogr A*. 2012; 1244:1-13.
- [4] Martins JP. Diagramas de sistemas ternários formados por polímero ou copolímero tribloco, sal e água. e partição de proteínas do soro do leite [tese]. Viçosa: UFV; 2010.
- [5] Gonçalves LFS, Felisberto NCM, Silva KC, Mageste AB, Rodrigues GD, Lemos LR. Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase system formed by triblock copolymer + sulfate salt + water at different temperatures *Fluid Phase Equilibria*.2018; 478:145-152.
- [6] Rodrigues GD, Silva MCH, Silva LHM, Paggioli FJ, Minim LA, Coimbra JSR. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Sep Purif Technol*. 2008; 62(3):687-693.
- [7] Beta EQ. Extração líquido-líquido. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2015/10/03/extracao-liquido-liquido/>. Acesso em: 8 abr. 2021
- [8] Facchin I. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo monossegmentado [tese]. Campinas: Unicamp, 1996.
- [9] Cesar ACW. Otimização dos parâmetros de Extração Líquido- Líquido em Duas Fases Aquosas na Recuperação da Bromelina Presente no Abacaxi [dissertação]. Campinas: Unicamp; 2000.
- [10] Silva MCH, Silva LHM, Paggioli FJ, Coimbra JSR, Minim LA. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Quim Nova*. 2006; 29(6):1332-1339.
Silva LHM, Loh W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Quim Nova*. 2006; 29(6):1345-1351.
- [11] Assis RC. Estudo da extração de As(III) e As(V) em sistemas aquosos bifásicos: uma nova metodologia para determinação e especiação de arsênio inorgânico [dissertação]. Belo Horizonte: UFMG; 2017.
- [12] Silva MCH, Silva LHM, Junior JA, Guimaraes RO, Martins JP. Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixture of Triblock Copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *J Chem Eng Data*. 2006; 51(6):2260-2264.
- [13] Souza FL. Determinação espectrofotométrica de fenol em amostras aquosas utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e sulfato de lítio [dissertação]. Viçosa: UFV; 2008.