

Universidade Federal de Ouro Preto

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQUIM

Dissertação

**Comportamento de fase e aspectos
interacionais de sistemas aquosos
bifásicos formados por sais de
tiocianato e surfactante não iônico
Triton X**

Gessyca Rosa Silva Gonçalves

Ouro Preto
2022



UFOP



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química



COMPORTAMENTO DE FASE E ASPECTOS INTERACIONAIS DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR SAIS DE TIOCIANATO E SURFACTANTE NÃO IÔNICO TRITON X

Autora: **Gessyca Rosa Silva Gonçalves**

Orientador: **Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira**

Coorientador: **Prof. Dr. Marcus Vinícius Cangussu Cardoso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:

Físico-Química

Ouro Preto/MG

Agosto de 2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

G635c Goncalves, Gessyca Rosa Silva.
Comportamento de fase e aspectos interacionais de sistemas
aquosos bifásicos formados por sais de tiocianato e surfactante não
iônico Triton x. [manuscrito] / Gessyca Rosa Silva Goncalves. - 2022.
99 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira.

Coorientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Cangussu Cardoso.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Química.

Área de Concentração: Físico Química.

1. Sistemas aquosos bifásicos. 2. Diagramas de fase. 3. Surfactante
não iônico. 4. Sais de tiocianato. 5. Inversão de fase. 6. RMN. I. Cardoso,
Marcus Vinícius Cangussu. II. Ferreira, Gabriel Max Dias. III. Universidade
Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 542.8

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Gessyca Rosa Silva Gonçalves

Comportamento de fase e aspectos interacionais de sistemas aquosos bifásicos formados por sais de tiocianato e surfactante não iônico triton X

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 31 de agosto de 2022

Membros da banca

Dr. Gabriel Max Dias Ferreira – Orientador – Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Marcus Vinícius Cangussu Cardoso – Coorientador – Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Álvaro Javier Patino Agudelo – Universidade de São Paulo
Dr. Luciano Sindra Virtuoso – Universidade Federal de Alfenas

Gabriel Max Dias Ferreira, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 16/01/2023



Documento assinado eletronicamente por **Gabriel Max Dias Ferreira, COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**, em 16/01/2023, às 13:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0456995** e o código CRC **D7FC06DE**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e a Nossa Senhora por não me desampararem em nenhum momento da minha vida, sempre me guiando, iluminando e me abençoando. Obrigada por me concederem força, fé e coragem para lutar pelos meus sonhos. Agradeço também aos santos e anjos, que sempre estão olhando por mim e intercedendo a meu favor. Sem essa força divina, nenhuma conquista seria possível;

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQUIM) por proporcionarem a realização deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida (Código de Financiamento 001);

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao projeto;

Aos meus pais, Geraldo (*in memoriam*) e Rosângela, que me ensinaram valores importantes para toda a vida e que sempre contribuíram muito com a minha bagagem de conhecimentos. Eles foram os responsáveis pela minha maior herança: meus estudos. Obrigada por todo apoio, carinho, por toda confiança em mim depositada e por fornecerem as condições necessárias para que eu pudesse me dedicar exclusivamente aos estudos e à pesquisa.

Ao meu irmão, Roger, e à minha prima, Jacqueline, por todo apoio, cumplicidade e amizade.

Ao meu orientador Gabriel, agradeço por toda dedicação, paciência, apoio, disponibilidade, empenho e principalmente pelo grande aprendizado proporcionado. Obrigada por ter me acolhido tão bem no laboratório e por ter acreditado em mim em todos esses anos de trabalho que se iniciaram na graduação, como aluna de iniciação científica. Ao meu coorientador Marcus, agradeço por toda dedicação, disponibilidade e pela grande ajuda com as análises de Ressonância Magnética Nuclear. Muito obrigada por todos os ensinamentos;

Agradeço ao Matheus Torres pela ajuda com os experimentos no início do mestrado, você sempre foi muito solícito e atencioso. À Laryssa pela dedicação ao projeto e pela ajuda com as turbidimétricas. Aos demais colegas do laboratório, Renata, Lohayne, Matheus

Piólogo, Heyder, Mayana, Débora e Aline, agradeço pelo dia a dia de pesquisa, pela amizade e por tornarem os dias de trabalho mais felizes;

Aos professores Álvaro Javier e Luciano por aceitarem participar da banca dessa defesa e pela contribuição no trabalho;

A todos que me apoiaram, incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados por surfactante não iônico triton X (triton X-165 ou triton X-305) + sal (tiocianato de sódio (NaSCN), tiocianato de amônio (NH₄SCN) ou tiocianato de potássio (KSCN) + água, em diferentes temperaturas (298,2, 313,2 e 328,2 K). Os diagramas de fase dos SABs investigados foram obtidos pelo método de quantificação das fases, sendo discutidos os efeitos da mudança de temperatura, do aumento da cadeia hidrofílica do surfactante e da mudança do cátion formador do sal sobre os dados de equilíbrio. Além disso, aspectos interacionais associados com as propriedades dos SABs foram discutidos a partir dos dados de equilíbrio e de análises de RMN. Para os SABs formados com NaSCN ou KSCN, constatou-se que a fase superior foi rica em surfactante ($w_{TX} \geq 25,43\%$ m/m), ao mesmo tempo em que apresentou elevada concentração de sal ($w_{sal} \geq 26,50\%$ m/m), enquanto a fase inferior foi rica em sal ($w_{sal} \geq 35,45\%$ m/m) e com concentrações de surfactante próximas de 0% m/m. Por outro lado, nos SABs formados com NH₄SCN foi verificado uma inversão de fase, em que a fase superior passou a ser a fase rica em sal ($w_{sal} \geq 47,59\%$ m/m) e a fase inferior passou a ser a fase rica em surfactante ($w_{TX} \geq 28,63\%$ m/m), com esta última também contendo elevadas concentrações de sal. Foi observado que o tamanho da região bifásica dependeu do cátion formador do sal e aumentou na ordem: $K^+ > Na^+ > NH_4^+$. Além disso, o aumento da temperatura promoveu um leve aumento da região bifásica dos SABs, sendo a magnitude desse efeito maior no sistema formado por NaSCN. Foi verificado que o surfactante TX-305 foi mais eficiente para induzir a separação de fases que o surfactante TX-165, sendo este efeito atribuído à maior massa molar do TX-305. Além disso, verificou-se que para determinadas condições termodinâmicas, os SABs formados com NaSCN apresentaram a capacidade de formar sistemas com uma fase líquida em equilíbrio com uma fase de aspecto de gel. A partir dos resultados de RMN, pode-se inferir que a capacidade relativa de indução de fase foi associada ao efeito combinado do cátion com o ânion SCN⁻ sobre a estrutura da água, em que a combinação do cátion NH₄⁺ com aqueles ânions é mais eficiente para diminuir a contribuição entrópica que induz o sistema a se separar em duas fases. Os resultados obtidos trazem avanços e perspectivas relevantes para estudos que visem à compreensão dos processos que regem a formação de SABs baseados em surfactantes não iônicos.

Palavras-chave: Sistemas aquosos bifásicos, diagramas de fase, surfactante não iônico, sais de tiocianato, inversão de fase, RMN.

ABSTRACT

In this work, liquid-liquid equilibrium data were obtained for biphasic aqueous systems (SABs) formed by the non-ionic surfactant triton X (triton X-165 or triton X-305) + salt (sodium thiocyanate (NaSCN), ammonium thiocyanate (NH₄SCN) or potassium thiocyanate (KSCN) + water, at different temperatures (298,2, 313,2 and 328,2 K). The phase diagrams of the investigated SABs were obtained by the phase quantification method, discussing the effects of temperature changes, the increase in the hydrophilic surfactant chain and the change in the salt-forming cation on the equilibrium data. Furthermore, interactional aspects associated with the properties of SABs were discussed from the equilibrium data and NMR analyses. For the SABs formed with NaSCN or KSCN, it was found that the upper phase was rich in surfactant ($w_{TX} \geq 25.43\%$ m/m), at the same time that it had a high salt concentration ($w_{sal} \geq 26.50\%$ m/m), while the lower phase was rich in salt ($w_{sal} \geq 35.45\%$ m/m) and with surfactant concentrations close to 0% m/m. On the other hand, in the SABs formed with NH₄SCN, a phase inversion was verified, in which the upper phase became the salt-rich phase ($w_{sal} \geq 47.59\%$ m/m) and the lower phase became the rich phase in surfactant ($w_{TX} \geq 28.63\%$ m/m), with the latter also containing high salt concentrations. It was observed that the size of the biphasic region depended on the salt-forming cation and increased in the order: $K^+ > Na^+ > NH_4^+$. In addition, the increase in temperature promoted a slight increase in the biphasic region of the SABs, with the magnitude of this effect being greater in the system formed by NaSCN. It was found that the TX-305 surfactant was more efficient to induce phase separation than the TX-165 surfactant, this effect being attributed to the higher molar mass of TX-305. Furthermore, it was found that for certain thermodynamic conditions, the SABs formed with NaSCN showed the ability to form systems with a liquid phase in equilibrium with a gel-like phase. From the NMR results, it can be inferred that the relative phase induction capacity was associated with the combined effect of the cation with the SCN⁻ anion on the water structure, in which the combination of the NH₄⁺ cation with that anion is more efficient to decrease the entropy contribution that induces the system to separate into two phases. The results obtained bring relevant advances and perspectives for studies aiming at understanding the processes that govern the formation of SABs based on non-ionic surfactants.

Keywords: Aqueous biphasic systems, phase diagrams, nonionic surfactant, thiocyanate salts, phase inversion, NMR.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama de fases em coordenadas retangulares para um SAB formado por componente 1 + componente 2 + água. 5
- Figura 2:** (a) Representação esquemática da estrutura molecular de um surfactante; (b) Surfactante aniônico (Sódio dodecil sulfato); (c) Surfactante catiônico (Cloreto de hexadecil piridínio); (d) Surfactante não iônico (tween 20), ($w+x+y+z = 20$); (e) Surfactante anfótero (cocoamidopropil betaína). 8
- Figura 3:** Comportamento de um surfactante em solução aquosa. (a) $[\text{surfactante}] < \text{cmc}$: Monômeros de surfactante concentrados na região da interface ar-solução; (b) $[\text{surfactante}] > \text{cmc}$: Formação de agregados micelares em solução; (c) Ponto de nuvem. TPN = temperatura de ponto de nuvem. 9
- Figura 4:** Estrutura molecular de surfactantes da família triton X. O índice n representa o número médio de unidades de óxido de etileno presentes na cadeia hidrofílica do surfactante. 11
- Figura 5:** Espectro eletromagnético. 15
- Figura 6:** Representação esquemática das possíveis orientações de núcleos com $I = \frac{1}{2}$, com relação a um campo magnético externo de magnitude B_0 : (a) na ausência do campo e (b) na presença do campo. 17
- Figura 7:** Diagrama energético para um núcleo com $I = \frac{1}{2}$ 17
- Figura 8:** (a) Estrutura do ácido acético e o correspondente espectro de RMN- ^1H . (b) destaque para os parâmetros altura do pico (h) e a largura à meia altura (W). 20
- Figura 9:** Esquema representativo do equipamento de RMN. 22
- Figura 10:** Tubos utilizados em análises de RMN no estado líquido. 23
- Figura 11:** Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + KSCN + água, à 298,2 K. 34

| | |
|---|----|
| Figura 12: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + KSCN + água, à 313,2 K. | 34 |
| Figura 13: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + KSCN + água à 328,2 K. | 35 |
| Figura 14: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-165 + NaSCN + água, à 313,2 K. | 35 |
| Figura 15: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-165 + NaSCN + água, à 328,2 K. | 36 |
| Figura 16: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NaSCN + água, à 313,2 K. | 36 |
| Figura 17: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NaSCN + água, à 328,2 K. | 37 |
| Figura 18: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NH ₄ SCN + água, à 313,2 K. | 37 |
| Figura 19: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NH ₄ SCN + água, à 328,2 K. | 38 |
| Figura 20: Curvas de titulação turbidimétrica de SABs formados por TX-305 + KSCN + água, em diferentes temperaturas. | 40 |
| Figura 21: Curvas de titulação turbidimétrica de SABs formados por (a) TX-165 + NaSCN + água e (b) TX-305 + NaSCN + água, em diferentes temperaturas. | 41 |
| Figura 22: Curvas de titulação turbidimétrica de SABs formados por TX-305 + NH ₄ SCN + água, em diferentes temperaturas. | 42 |
| Figura 23: Efeito do surfactante sobre o tamanho da região bifásica de SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + NaSCN + água, à 313,2 K. | 46 |
| Figura 24: Efeito do cátion do sal sobre o tamanho da região bifásica de SABs formados por TX-305 + sal de tiocianato + água, a 313,2 K. | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 25: Série de Hofmeister. | 49 |
| Figura 26: Espectro de RMN de ^1H obtido para uma solução de TX-305 5% m/m, à 296,00 K. | 51 |
| Figura 27: (a) Espectros de RMN de ^1H para diferentes sistemas monofásicos formados por TX 305 + KSCN + água, à 296,00 K. (I) 5% TX-305 e 0% KSCN; (II) 5% TX-305 e 1% KSCN; (III) 5% TX-305 e 5% KSCN; (IV) 5% TX-305 e 15% KSCN; (V) 5% TX-305 e 25% KSCN; (VI) 5% TX-305 e 35% KSCN (Porcentagens referem-se à fração mássica percentual dos componentes na solução). (b) Ampliação dos sinais referentes aos prótons da água. (c) Ampliação dos sinais referentes aos prótons dos grupos óxidos de etileno. | 52 |
| Figura 28: Variação de deslocamento químico ($\Delta\delta$), em ppm, versus concentração de eletrólito, em mol.Kg $^{-1}$, para os prótons da água e dos grupos óxido de etileno do TX-305, em sistemas monofásicos formados por TX-305 + eletrólito (KSCN, NaSCN ou NH $_4$ SCN) + água (10% D $_2$ O / 90% H $_2$ O), à 296,00 K. | 55 |
| Figura 29: Gráficos de largura à meia altura ($\Delta\nu_{1/2}$) em função da concentração de eletrólitos, em mol.Kg $^{-1}$, para os (a) prótons dos grupos de óxidos de etileno do TX-305 e (b) dos prótons dos grupos alquílicos -CH $_2$ - em sistemas formados por TX-305 + sal (KSCN, NaSCN ou NH $_4$ SCN) + água (10% D $_2$ O / 90% H $_2$ O), à 296,00 K. | 58 |
| Figura 30: (a) e (b) Diagrama de fase para o SAB formado por TX-305 + NaSCN + água, à 313,2 e 328,2 K, respectivamente, destacando a região de formação de sistemas compostos de uma fase líquida em equilíbrio com uma fase gel. (c) SAB formado por TX-165 + NaSCN + água com duas fases macroscópicas líquidas límpidas em equilíbrio, à 328,2 K. (d) SAB formados por TX-305 + NaSCN + água com uma fase líquida límpida em equilíbrio com uma fase gel à 328,2 K. (e) SAB formados por TX-165 + NaSCN + água com uma fase líquida límpida em equilíbrio com uma fase gel à 313,2 K. | 60 |
| Figura B1: Efeito do surfactante sobre o tamanho da região bifásica de SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + NaSCN + água, à 328,2 K. | 77 |
| Figura C1: (a) Espectros de RMN de ^1H para diferentes sistemas monofásicos formados por TX 305 + NaSCN + água, à 296,00 K. (I) 5% TX-305 e 0% NaSCN; (II) 5% TX- | |

305 e 1% NaSCN; (III) 5% TX-305 e 5% NaSCN; (IV) 5% TX-305 e 15% NaSCN; (V) 5% TX-305 e 25% NaSCN (Porcentagens referem-se à fração mássica percentual dos componentes na solução). (b) Ampliação dos sinais referentes aos prótons da água. (c) Ampliação dos sinais referentes aos prótons dos grupos óxidos de etileno.....78

Figura D1: (a) Espectros de RMN de ^1H para diferentes sistemas monofásicos formados por TX 305 + NH_4SCN + água à 296,00 K. (I) 5% TX-305 e 0% NH_4SCN ; (II) 5% TX-305 e 1% NH_4SCN ; (III) 5% TX-305 e 5% NH_4SCN ; (IV) 5% TX-305 e 15% NH_4SCN ; (V) 5% TX-305 e 25% NH_4SCN . (Porcentagens referem-se à fração mássica percentual dos componentes na solução). (b) Ampliação dos sinais referentes aos prótons da água. (c) Ampliação dos sinais referentes aos prótons dos grupos óxidos de etileno.....80

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Tipos de SAB em relação à natureza química dos componentes formadores do sistema. | 4 |
| Tabela 2: Número médio de unidades de óxido de etileno na cadeia hidrofílica (n) e equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) de alguns surfactantes da família triton X. | 12 |
| Tabela 3: Reagentes utilizados, suas estruturas químicas, teores e fornecedores. | 25 |
| Tabela 4: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-305 (w_{TX}), KSCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 298,2, 313,2 e 328,2 K. | 32 |
| Tabela 5: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-165 (w_{TX}), NaSCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 313,2 e 328,2 K. | 32 |
| Tabela 6: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-305 (w_{TX}), NaSCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 313,2 e 328,2 K. | 33 |
| Tabela 7: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-305 (w_{TX}), NH_4SCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 313,2 e 328,2 K. | 33 |
| Tabela 8: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-305 + KSCN + água, em diferentes temperaturas. | 43 |
| Tabela 9: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-165 + NaSCN + água, em diferentes temperaturas. | 44 |
| Tabela 10: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-305 + NaSCN + água, em diferentes temperaturas. | 44 |
| Tabela 11: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-305 + NH_4SCN + água, em diferentes temperaturas. | 45 |
| Tabela 12: Valores de deslocamentos químicos dos diferentes conjuntos de prótons do TX-305 e dos prótons da água, obtidos para diferentes sistemas monofásicos contendo TX-305 e KSCN. | 53 |

| | |
|---|----|
| Tabela 13: Parâmetros de regressão linear para os dados de $\Delta\delta$ versus concentração de eletrólito, referentes aos prótons da água e dos grupos de óxidos de etileno do TX-305, em sistemas monofásicos formados por TX-305 + sal (KSCN, NaSCN ou NH ₄ SCN) + água (10% D ₂ O / 90% H ₂ O), à 296,00 K. | 55 |
| Tabela A1: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por KSCN + TX-305 nas temperaturas de 298,2 K; 313,2 K e 328,2 K..... | 73 |
| Tabela A1: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por NaSCN + TX-165 nas temperaturas de 313,2 K e 328,2 K..... | 74 |
| Tabela A2: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por NaSCN + TX-305 nas temperaturas de 313,2 K e 328,2 K..... | 75 |
| Tabela A3: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por NH ₄ SCN + TX-305 nas temperaturas de 313,2 K e 328,2 K..... | 76 |
| Tabela C1: Valores de deslocamentos químicos dos diferentes conjuntos de prótons do TX-305 e dos prótons da água, obtidos para diferentes sistemas monofásicos contendo TX-305 e NaSCN..... | 79 |
| Tabela D1: Valores de deslocamentos químicos dos diferentes conjuntos de prótons do TX-305 e dos prótons da água, obtidos para diferentes sistemas monofásicos contendo TX-305 e NH ₄ SCN..... | 81 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------|--|
| CLA | comprimento da linha de amarração |
| CMC | concentração micelar crítica |
| EHL | equilíbrio hidrofílico-lipofílico |
| ILA | inclinação da linha de amarração |
| LA | linha de amarração |
| PEG | Poli(etileno glicol) |
| PN | ponto de nuvem |
| RMN | ressonância magnética nuclear |
| SAB | sistema aquoso bifásico |
| TPN | temperatura de ponto de nuvem |
| TX-165 | surfactante Triton X-165 |
| TX-305 | surfactante Triton X-305 |
| $\Delta_{\text{hyd}}G$ | Energias livres de Gibbs de hidratação |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1. Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) | 3 |
| 2.1.1. Diagrama de fases de um SAB | 5 |
| 2.2. Surfactantes e SABs..... | 7 |
| 2.2.1. Propriedades gerais dos surfactantes | 7 |
| 2.2.2. SABs contendo surfactantes: propriedades e surfactantes mais usados ... | 10 |
| 2.2.2.1. Surfactantes da família triton X..... | 10 |
| 2.2.2.2. SABs formados por surfactante não iônico e sais de tiocianato..... | 12 |
| 2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 14 |
| 2.3.1. Ressonância Magnética Nuclear e suas aplicações | 14 |
| 2.3.2. <i>Spin</i> Nuclear | 16 |
| 2.3.3. Blindagem e Deslocamento Químico | 18 |
| 2.3.4. O espectrômetro de RMN..... | 21 |
| 3. Objetivos | 24 |
| 3.1. Objetivo geral..... | 24 |
| 3.2. Objetivos específicos | 24 |
| 4. Materiais e métodos | 25 |
| 4.1. Materiais | 25 |
| 4.2. Metodologia | 26 |
| 4.2.1. Curvas turbidimétricas | 26 |
| 4.2.2. Preparação dos sistemas aquosos bifásicos | 26 |
| 4.2.3. Quantificação dos componentes..... | 27 |
| 4.2.4. Determinação da região de formação de “gel”..... | 28 |
| 4.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... | 29 |
| 4.2.5.1. Preparo das amostras..... | 29 |

| | |
|---|----|
| 4.2.5.2. Obtenção dos espectros de RMN de ^1H | 29 |
| 5. Resultados e Discussões..... | 31 |
| 5.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido..... | 31 |
| 5.2. Efeito da Temperatura..... | 40 |
| 5.3. Efeito do surfactante..... | 45 |
| 5.4. Efeito do cátion..... | 47 |
| 5.4.1. Uma discussão baseada no efeito Hofmeister..... | 48 |
| 5.4.2. Análises de RMN de ^1H em soluções de TX-305 e sal de tiocianato..... | 50 |
| 5.5. Formação de “gel” em sistemas de triton X + NaSCN + água..... | 59 |
| 6. Conclusão..... | 62 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 63 |
| ANEXO A..... | 77 |
| ANEXO B..... | 78 |
| ANEXO C..... | 78 |
| ANEXO D..... | 80 |

1. Introdução

É crescente nas últimas décadas a preocupação de diversos setores da sociedade com a geração e o descarte de resíduos nocivos ao meio ambiente por diversos ramos da indústria, sendo cada vez mais rígidas as leis que regulamentam sobre o tratamento e a destinação adequada destes resíduos. Entre vários dos resíduos gerados pela indústria, com destaques à indústria de química fina, aqueles contendo solventes orgânicos tóxicos são de grande preocupação e têm uma de suas origens na extração líquido-líquido (ELL) tradicional utilizada em processos de purificação, extração e pré-concentração de diversas substâncias de interesse comercial [1].

A ELL tradicional apresenta diversas vantagens como simplicidade de execução, baixo consumo de energia e versatilidade na extração/pré-concentração de diversos solutos, podendo-se destacar sua aplicação na área farmacêutica para recuperação da penicilina proveniente do processo de fermentação [2], no setor de cosméticos para obtenção de óleos essenciais [3] e na área de mineração para extração de metais de um lixiviado [4]. Apesar dessas vantagens, a quantidade de solventes orgânicos empregada em processos que demandam o uso dessa técnica a nível industrial é elevada o que, associado à toxicidade, inflamabilidade e efeitos carcinogênicos desses solventes, representa sérios riscos ao ambiente e à saúde humana [5]. Diante da importância tecnológica que os sistemas de extração líquido-líquido representam e visando a minimizar os impactos negativos gerados pelo uso dos sistemas de ELL tradicional, tem sido cada vez mais recorrente a proposta de uso de sistemas de extração líquido-líquido que se enquadram nos princípios da Química Verde [6], tal como são os sistemas aquosos bifásicos (SABs).

Os SABs têm sido considerado uma técnica de separação competitiva frente à ELL tradicional desde que, para certas combinações dos componentes que os formam, apresentam vantagens como curto tempo para desencadear a segregação de fase, baixa viscosidade, ausência de solventes orgânicos voláteis, alta eficiência de extração, baixo consumo de energia e baixa toxicidade em relação a solventes orgânicos, o que os tornam um sistema de extração líquido-líquido mais amigável ambientalmente [7]. Por suas características, os SABs têm apresentado potencial para extração, purificação e/ou pré-concentração de diversos analitos de interesse ambiental, tecnológico e comercial como

enzimas [8], [9], corantes [10-12] metais [10], [13], fármacos [14], [15], pesticidas [10], [16] e elementos terras raras [17].

O potencial dos SABs para uso em diversas aplicações também abriu um campo fundamental de estudo no que diz respeito à compreensão dos eventos interacionais que determinam a formação destes sistemas, sendo o estudo das propriedades de SABs obtidos a partir de diferentes combinações de substâncias um campo de pesquisa relevante na busca por esta compreensão. Elucidar estes aspectos é relevante não apenas do ponto de vista fundamental, mas também do ponto de vista prático, desde que o balanço entre as interações intermoleculares existentes entre os componentes formadores do SAB em cada fase determina também o comportamento de partição de um analito neste sistema.

Recentemente, uma classe de SABs que têm trazido novas perspectivas para a compreensão das interações intermoleculares que determinam as propriedades desses sistemas é a daqueles formados por surfactantes não iônicos e sais de tiocianato [18], [19], destacando-se o uso de surfactantes não iônicos da família triton X. Os SABs contendo surfactantes da família Triton X, especialmente o Triton X-100, têm sido obtidos a partir de sua combinação com sais, tanto orgânicos [20], [21] quanto inorgânicos [18], [19], líquidos iônicos [22], [23] ou polímeros [24], sendo as propriedades exibidas pelo SAB muito dependentes da natureza química do outro componente formador do sistema. Particularmente, as combinações de surfactante triton X com sais de tiocianato apresentam propriedades específicas, a destacar que tanto a fase superior quanto a fase inferior desses sistemas apresentam concentrações de sal muito elevadas.

A despeito do apresentado, apenas recentemente a combinação de triton X com sais de tiocianato foi investigada na formação de SABs, especificamente utilizando triton X-100 [19]. Assim, diante de combinações envolvendo surfactantes da família triton X e sais de tiocianato que ainda não foram exploradas na formação de SABs, em que novos comportamentos de fase podem ser verificados e contribuir na compreensão da dinâmica que rege a formação destes sistemas, esse trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de fases de sistemas aquosos bifásicos formados por surfactantes não iônicos da família triton X com caráter hidrofílico elevado (triton X-305 e triton X-165) e sais de tiocianato (tiocianato de sódio, tiocianato de potássio e tiocianato de amônio), avaliando os efeitos da temperatura, do cátion formador do sal e da estrutura do surfactante sobre as propriedades do sistema. Além disso, estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H foram realizados com o intuito de monitorar como os diferentes sais estudados alteram o ambiente químico ao redor das moléculas de TX-305

e/ou das moléculas de água, visando a elucidar alguns aspectos interacionais que permitam compreender com mais detalhes o processo de separação de fases nos sistemas estudados.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs)

Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são misturas ternárias, ou pseudoternárias, que apresentam a água como componente majoritário e que sob determinadas condições específicas de composição, temperatura e pressão, apresentam-se como duas fases em equilíbrio termodinâmico [5]. A descoberta dos SABs aconteceu em 1896, quando Beijerinck estudava misturas de ágar e gelatina ou gelatina e amido solúvel em solução aquosa, e observou que tais misturas, sob certas condições de temperatura e composição, separavam-se espontaneamente em duas fases. Estudos mais fundamentais desses sistemas foram conduzidos posteriormente por Ostwald, Hertel, Dobry e Boyer-Kawenoki [25], sendo os estudos de Albertsson [26], na década de 1950, os primeiros a apresentar à comunidade científica a grande aplicabilidade dos SABs como sistemas de extração líquido-líquido para a extração e purificação de materiais biológicos, incluindo desde proteínas até células. Desde então, SABs formados pelas combinações de diferentes componentes, além da água, têm sido estudados. A Tabela 1 apresenta algumas dessas combinações.

Tabela 1: Tipos de SAB em relação à natureza química dos componentes formadores do sistema.

| Tipo de SAB | Exemplo | Referência |
|------------------------------------|--|-------------------|
| Polímero – Líquido iônico | PEG ^a + Bitartarato de Colina + água | [27] |
| Surfactante – Líquido iônico | triton X-100 + Cloreto de Colina + água | [28] |
| Polímero – Polímero | PEG + Dextrana + água | [29] |
| Polímero – Sal inorgânico | PEG 6000 + Fosfato de potássio tribásico + água | [30] |
| Copolímero – Sal inorgânico | L35 + Fosfato de potássio + água | [31] |
| Copolímero tribloco – Sal orgânico | F68 + Carbamato de amônio + água | [32] |
| Surfactante – Polímero | triton X-100 + Dextrana + água | [33] |
| Eletrólito – Eletrólito | Brometo de tetra-n-butilamônio + Citrato trissódico + água | [34] |

^a PEG: Poli(etileno glicol).

A aplicação dos SABs tem sido considerada atraente em diferentes processos de extração e purificação quando comparados a sistemas de extração líquido-líquido tradicional, especialmente pelo fato de os SABs não utilizarem solventes orgânicos voláteis em sua constituição. Além disso, para algumas combinações de componentes que formam SABs, estes sistemas podem possuir outros pontos positivos como baixo consumo de energia, curto tempo de processamento para atingir a segregação de fases, alta eficiência de extração [5] e, particularmente devido ao elevado conteúdo de água que pode existir em ambas as fases, ambiente propício para extração e purificação de solutos biológicos, não se limitando a este tipo de soluto. Os SABs também apresentam potencial na extração, purificação e/ou pré-concentração de outros analitos de interesse comercial e ambiental como enzimas [8], [9], corantes [10], [12], metais [10], [13], fármacos [14], [15], elementos terras raras [17] e pesticidas [10], [16].

Em geral, pesquisas relacionadas a SABs se iniciam com a identificação e estudos de diferentes combinações de componentes que podem resultar na formação de novos sistemas. Um estudo fundamental nesse aspecto se dá pela compreensão de seu comportamento de fases, o qual pode ser alcançado pela obtenção de diagramas de fase, enquanto o potencial de sua aplicação pode ser alcançado por meio de estudos de partição de solutos nos SABs.

2.1.1. Diagrama de fases de um SAB

As composições de equilíbrio de um SAB podem ser representadas em um diagrama de fases retangular. A Figura 1 apresenta um diagrama de fase de um SAB formado pelos componentes 1 e 2, em que as composições dos componentes 1 e 2 são plotadas nos eixos da ordenada e da abscissa, respectivamente, expressas em fração mássica percentual (% m/m).

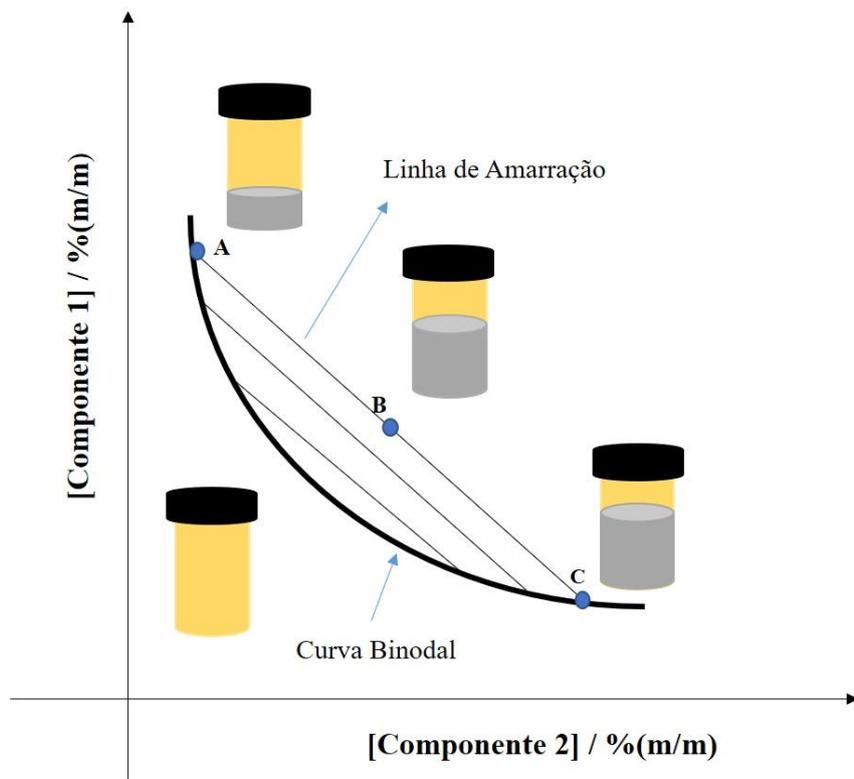


Figura 1: Diagrama de fases em coordenadas retangulares para um SAB formado por componente 1 + componente 2 + água.

Fonte: Própria autora

No diagrama de fase apresentado, destaca-se a presença de duas regiões distintas separadas pela curva binodal. Sistemas cuja composição é representada por um ponto abaixo da linha binodal são sistemas monofásicos, enquanto sistemas cuja composição é representada por um ponto acima da linha binodal são sistemas bifásicos. A posição da linha binodal pode variar em função de vários parâmetros como a natureza química dos componentes, a temperatura e o pH do meio [31].

Destaca-se também no diagrama de fase as linhas de amarração (LA) que são segmentos de reta que unem dois pontos do diagrama, estando estes pontos sobre a linha binodal, que representam as composições das fases inferior e superior que se encontram em equilíbrio. Pontos que estão sobre uma mesma linha de amarração representam as possíveis composições globais dos sistemas que gerarão fases superiores e inferiores cujas composições são dadas pelos pontos extremos dessa linha de amarração. Isso implica que estes sistemas terão suas fases superiores possuindo propriedades termodinâmicas intensivas (densidade, volume molar, entalpia molar etc.) iguais, o mesmo ocorrendo para as fases inferiores. Tais sistemas se diferenciam entre si pelas propriedades termodinâmicas extensivas (como massa e volume) das fases correspondentes. Para a linha de amarração ABC representada na Figura 1, por exemplo, tem-se o ponto B como aquele que representa uma possível composição global do sistema, sendo as composições das fases que se encontram em equilíbrio aquelas dadas pelas composições do ponto A e do ponto C. À medida que se caminha em direção ao ponto A, aumenta-se a quantidade relativa da fase cuja composição é dada por esse ponto e analogamente em relação ao ponto B.

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro importante relacionado às linhas de amarração e pode ser utilizado como uma medida da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases em equilíbrio [5]. Esse parâmetro é calculado por meio da Equação 1.

$$CLA = [(C_1^S - C_1^I)^2 + (C_2^S - C_2^I)^2]^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

em que C_1^S e C_1^I representam as concentrações do componente 1 na fase superior e inferior, respectivamente, em fração mássica percentual; C_2^S e C_2^I fazem referência às respectivas concentrações do componente 2. À medida que a diferença de composição entre as fases aumenta, o valor do CLA torna-se maior e em muitas situações esse aumento impacta na maior eficiência da extração e/ou partição de um soluto no SAB [5].

A inclinação da linha de amarração (ILA) é outro parâmetro termodinâmico importante a ser observado nos diagramas de fase de SABs, pois permite avaliar, por exemplo, como as concentrações relativas dos componentes nas fases de um SAB são alteradas com a mudança de temperatura do sistema [5]. A ILA pode ser calculada pela Equação 2:

$$ILA = \frac{C_1^S - C_1^I}{C_2^S - C_2^I}$$

Equação 2

em que C_1^S , C_1^I , C_2^S e C_2^I tem o mesmo significado que aquele na Equação 1.

2.2. Surfactantes e SABs

2.2.1. Propriedades gerais dos surfactantes

Surfactantes ou agentes tensoativos são moléculas anfifílicas caracterizados por possuir uma estrutura molecular formada por uma região hidrofílica (de notável polaridade) e uma região hidrofóbica (de baixa polaridade) como mostrado esquematicamente na Figura 2a. Enquanto a região hidrofóbica é usualmente constituída por uma ou mais cadeias carbônicas, fluorocarbônicas ou siloxânicas, ramificadas ou não, as regiões hidrofílicas são compostas por grupos iônicos ou não-iônicos polares, os quais possuem heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre [35]. Em virtude dessa característica molecular, os surfactantes, quando em solução aquosa, apresentam comportamentos particulares que os tornam de grande interesse em diferentes áreas de pesquisa como no tratamento de resíduos da mineração, sendo utilizados como sequestrantes de metais no resíduo [36], na remediação de solos para remover poluentes químicos e em indústrias de prospecção de petróleo para limpeza de tanques de estocagem [37]. De acordo com a carga existente em sua região hidrofílica, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos (Figura 2b), catiônicos (Figura 2c), anfóteros (Figura 2d) ou não-iônicos (Figura 2e) [38].

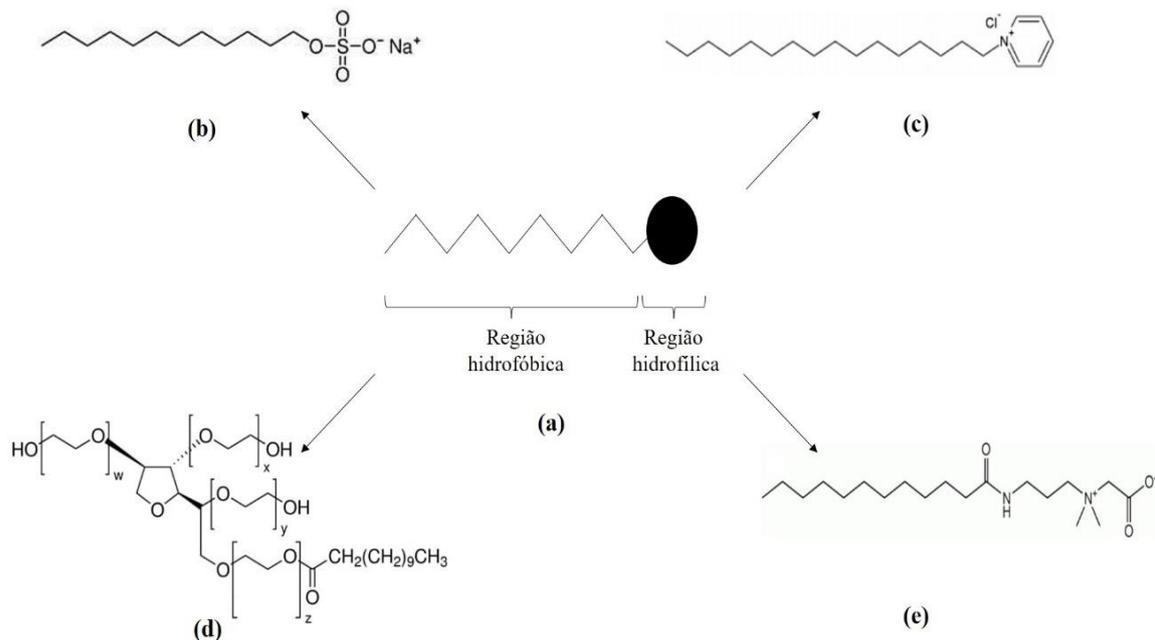


Figura 2: (a) Representação esquemática da estrutura molecular de um surfactante; (b) Surfactante aniônico (Sódio dodecil sulfato); (c) Surfactante catiônico (Cloreto de hexadecil piridínio); (d) Surfactante não iônico (tween 20), ($w+x+y+z = 20$); (e) Surfactante anfótero (cocoamidopropil betaína).

Fonte: Própria autora.

Em solução aquosa, os surfactantes agem reduzindo a tensão superficial do sistema mesmo quando se encontram em concentrações muito baixas (inferiores a 1 mmol L^{-1}). Essa propriedade se dá, especialmente, pela capacidade de os monômeros de surfactante se concentrarem na interface ar-solução, modificando as interações intermoleculares nessa região do sistema, na qual os surfactantes tendem a se orientar preferencialmente direcionando sua região hidrofílica para a fase aquosa e a sua região hidrofóbica para fase ar (Figura 3a). Acima de uma determinada concentração na solução aquosa, denominada concentração micelar crítica, os surfactantes tendem a se agregar formando micelas, nanoestruturas esféricas formadas por um núcleo hidrofóbico e uma coroa hidrofílica, as quais podem solubilizar compostos de elevada hidrofobicidade na região do núcleo (Figura 3b) [38].

Outra propriedade exibida pelas soluções aquosas de alguns surfactantes, especialmente surfactantes não-iônicos, é o fenômeno de ponto nuvem (PN). Esse fenômeno é observado quando uma solução aquosa de surfactante, em uma certa concentração, é aquecida até determinada temperatura, conhecida como temperatura de ponto nuvem (TPN), na qual ocorre uma turvação da solução do surfactante. Isso ocorre

pois o aquecimento da solução promove a desidratação da região hidrofílica das moléculas do surfactante, favorecendo um processo de separação de fase que leva o surfactante a se concentrar em uma nova fase dentro do sistema. Assim, o sistema passa a apresentar duas fases, sendo o início do processo de separação de fase caracterizado pela turvação da solução. Após o sistema alcançar o equilíbrio termodinâmico, para uma condição de composição e temperatura da solução acima da TPN, tem-se uma fase pobre em água e rica em surfactante (na forma de agregados) e outra fase aquosa muito diluída de surfactante. (Figura 3c). Essa propriedade das soluções de surfactante fundamenta a técnica conhecida como extração por ponto de nuvem, cuja aplicação se dá especialmente no desenvolvimento de metodologias de extração, purificação e pré-concentração de solutos hidrofóbicos [17].

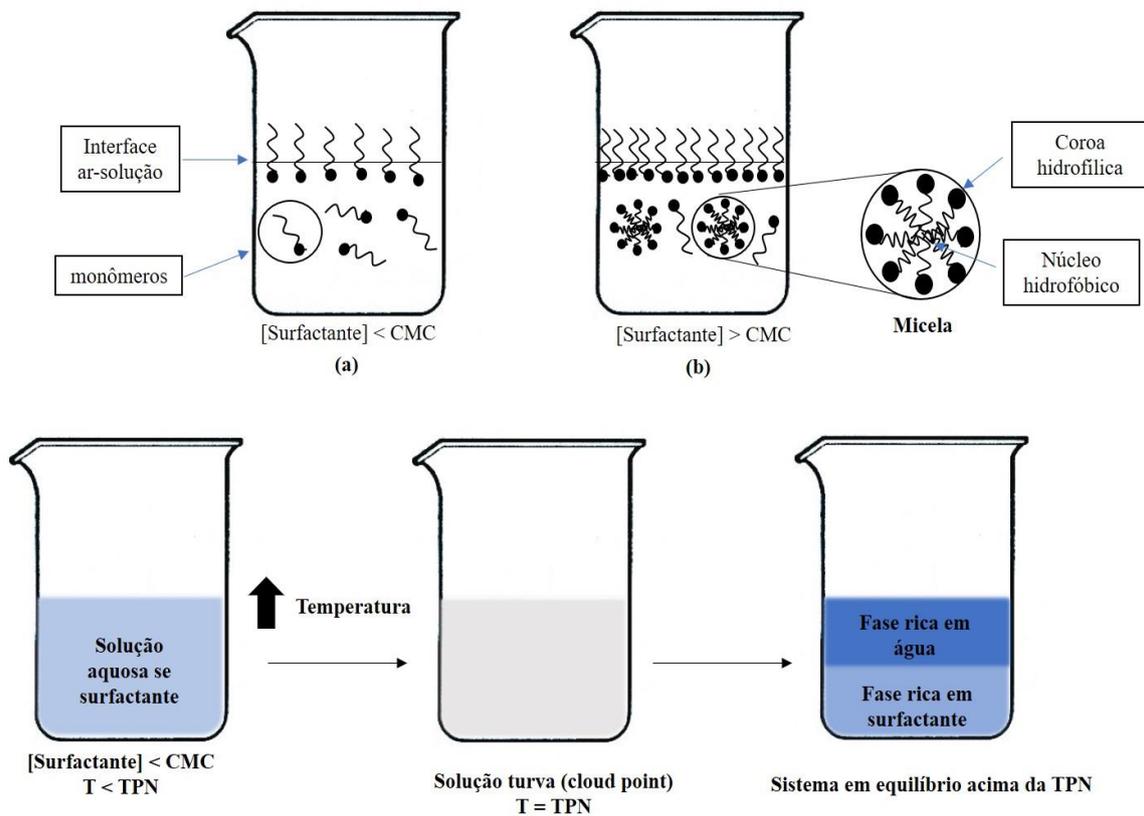


Figura 3: Comportamento de um surfactante em solução aquosa. (a) $[\text{surfactante}] < \text{cmc}$: Monômeros de surfactante concentrados na região da interface ar-solução; (b) $[\text{surfactante}] > \text{cmc}$: Formação de agregados micelares em solução; (c) Ponto de nuvem. TPN = temperatura de ponto de nuvem.

Fonte: Própria autora.

2.2.2. SABs contendo surfactantes: propriedades e surfactantes mais usados

As propriedades únicas dos surfactantes determinam comportamentos particulares dos SABs formados por esses compostos. Nos sistemas aquosos bifásicos formados pela combinação de surfactante e sal, os próprios íons do sal afetam as propriedades de formação de micelas de surfactantes e o sistema se configura com uma fase enriquecida em surfactante e pobre em sal, enquanto a outra fase é rica em sal e com concentrações muito reduzidas de surfactante, usualmente abaixo de 1 % (m/m) [39]. Distribuição similar do surfactante entre as fases também é observada em SABs formados pela combinação com outros componentes como por exemplo aquele formado com poli(óxido de etileno) [40]. Devido a essa característica, SABs baseados em surfactantes têm elevado potencial de aplicação em processos de separação e extração de solutos hidrofóbicos, incluindo proteínas [41], complexos metálicos [18] e antibióticos [42].

Embora alguns SABs baseados em surfactantes utilizem surfactantes aniônicos e catiônicos como um ou dois de seus componentes [43]-[44], a maioria dos SABs baseados nesse tipo de substância são obtidos utilizando-se surfactantes não iônicos. Os surfactantes não iônicos comumente utilizados na obtenção de SABs compreendem os copolímeros triblocos do tipo poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) e os surfactantes das famílias brij, tween e triton X.

SABs baseados em copolímeros tri-bloco do tipo PEO-PPO-PEO têm sido obtidos, sobretudo, quando esses são combinados com sais inorgânicos ou orgânicos [20], [21], [45]. Além dessas combinações, alguns relatos na literatura demonstram a existência de SABs formados entre esses copolímeros e líquidos iônicos [46]. Os surfactantes das famílias brij, tween e triton X, por sua vez, além da combinação com sais, tanto orgânicos [47] quanto inorgânicos [7], [18], têm sido combinados com polímeros [40], [48] para obtenção de SABs, sendo os surfactantes da família triton X, especialmente o triton X-100, os mais utilizados.

2.2.2.1. Surfactantes da família triton X

Os surfactantes da família triton X são surfactantes não iônicos, de fórmula molecular geral $C_{14}H_{21}O(C_2H_4O)_nH$, sendo a região hidrofóbica (ou lipofílica) composta por um anel benzênico ligado a uma cadeia carbônica ramificada de oito átomos de carbono e a região hidrofílica (ou lipofóbica) composta por uma cadeia de unidades

repetitivas de óxido de etileno (Figura 4), em que o número de unidade de óxidos de etileno (n) influencia bastante as propriedades do surfactante.

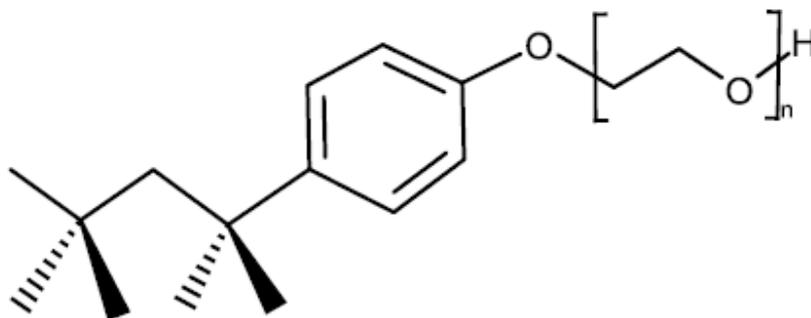


Figura 4: Estrutura molecular de surfactantes da família triton X. O índice n representa o número médio de unidades de óxido de etileno presentes na cadeia hidrofílica do surfactante.

Fonte: Própria autora.

O tamanho da cadeia hidrofílica do surfactante em relação à sua região lipofílica define o seu caráter hidrofóbico, o qual pode ser expresso pelo parâmetro EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) [7]. O valor empírico do EHL de um composto pode variar de 0 a 20 e é usado de maneira geral para classificar um determinado composto com relação à sua hidrofobicidade, sendo específico para cada substância [7]. Quanto menor o valor de EHL de uma substância, menor será a quantidade de grupos hidrofílicos em relação à quantidade de grupos lipofílicos e, conseqüentemente, maior será sua hidrofobicidade. Em 1949, Griffin propôs o cálculo do EHL para surfactantes nos quais a região hidrofílica é composta apenas por derivados do óxido de etileno. Ele definiu que o valor de EHL para esses surfactantes é a porcentagem em massa de grupos hidrofílicos na molécula (E), no caso óxido de etileno, dividido por 5 [49], conforme Equação 3.

$$\text{EHL} = \frac{E}{5} \qquad \text{Equação 3}$$

A Tabela 2 apresenta os valores de EHL e o número médio de unidades de óxido de etileno na cadeia hidrofílica para diferentes surfactantes da família triton X.

Tabela 2: Número médio de unidades de óxido de etileno na cadeia hidrofílica (n) e equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) de alguns surfactantes da família triton X.

| Surfactante | n | EHL | CMC (mM) |
|--------------|-----|------|-----------|
| Triton X-114 | 7,5 | 12,4 | 0,21 [50] |
| Triton X-100 | 9,5 | 13,5 | 0,27 [50] |
| Triton X-165 | 16 | 15,5 | 0,7 [50] |
| Triton X-305 | 30 | 17,3 | 1,00 [50] |
| Triton X-405 | 35 | 17,6 | 0,81 [51] |

Os surfactantes da família triton X, quando usados de maneira inadequada, apresentam toxicidade à saúde humana podendo causar, por exemplo, queimaduras nos olhos, irritação na pele e lesões pulmonares. Além do risco gerado à saúde humana, esses surfactantes podem trazer riscos para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados [52], [53], devendo sua utilização em larga escala ser avaliada com cautela. Apesar dos pontos negativos apresentados por esses surfactantes, eles, ainda assim, podem ser utilizados de forma positiva como, por exemplo, em aplicações industriais na inativação de vírus para produção de vacinas [54], na composição de drogas com atividades anticancerígenas [55], em aditivos de alimento [56], em biorefinarias [57] e na purificação de proteínas. Além dessas aplicações, os surfactantes da família triton X são amplamente utilizados em pesquisas laboratoriais, devido às suas propriedades tensoativas. Por exemplo, estudos propostos por Heidari e colaboradores [58] revelam que o surfactante triton X-100, de forma isolada ou combinado com outros reagentes, pode melhorar significativamente as eficiências de remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (fenantreno e pireno) de solos contaminados.

2.2.2.2 SABs formados por surfactante não iônico e sais de tiocianato

De forma geral, os sais comumente utilizados na obtenção de SABs, em combinação com outros tipos de componentes, incluem sais de sulfato [39], fosfato [59], citrato [60], carbonato [61], tartarato [62] e succinato [63], ao passo que SABs contendo sais de tiocianato têm sido pouco reportados na literatura. Apenas recentemente foram reportados os primeiros SABs baseados em sais de tiocianato, todos eles formados em combinação com surfactantes não iônicos. Conforme será descrito a seguir, os SABs formados pela combinação desses compostos apresentam comportamentos particulares quando comparados a SABs formados por outros sais e por isso seu estudo é relevante de

um ponto de vista fundamental e no sentido de buscar aplicações específicas.

Os primeiros SABs formados por surfactante não iônico e sal de tiocianato foram reportados por Hespanhol e colaboradores, em 2019, que obtiveram os dados de equilíbrio de sistemas formados por copolímeros tribloco do tipo PEO-PPO-PEO e sais de tiocianato (KSCN, NaSCN e NH₄SCN) [45]. Usando copolímeros de diferentes hidrofobicidades, os autores discutiram os efeitos do cátion e da hidrofobicidade do copolímero sobre o comportamento de fases do sistema, observando que o tamanho da região bifásica aumentou na ordem NH₄⁺ < Na⁺ < K⁺ e diminuiu com a diminuição da hidrofobicidade do copolímero. O efeito do cátion foi relacionado com as diferentes interações desses cátions com a macromolécula do sistema. Além disso, nesse trabalho foi relatado que SABs formados por copolímero F68 ou L64 + NH₄SCN + água apresentaram uma particularidade em relação ao comportamento comumente observado na literatura: a fase superior daqueles SABs foi enriquecida em sal e empobrecida em copolímero, enquanto a fase inferior foi enriquecida em copolímero e empobrecida em sal, embora o conteúdo de sal nessa última fase também tenha sido elevado em comparação a SABs formados pelos mesmos copolímeros e outros sais [21], [63]. De modo geral, a fase superior de um SAB formado por copolímero e sal é enriquecida no copolímero e empobrecida em sal, enquanto a fase inferior é enriquecida em sal e empobrecida em macromoléculas [21], [64], [65].

Outro trabalho nessa área foi realizado por Figueiredo e colaboradores, em 2021, no qual foram obtidos os dados de equilíbrio líquido-líquido de SABs formados pelos mesmos sais de tiocianato e o surfactante não iônico triton X-100 [19]. Assim como nos sistemas reportados por Hespanhol e colaboradores, os SABs formados por triton X-100 e sais de tiocianato apresentaram a fase enriquecida no surfactante contendo uma elevada concentração de sal, independente do comprimento da linha de amarração do sistema. Entretanto, as quantidades de surfactante presentes na fase pobre nesse componente foram muito menores no sistema de triton X-100 em comparação com os sistemas de copolímero. Além disso, para todos os SABs relatados nesse trabalho, o aumento da temperatura promoveu um pequeno aumento da região bifásica do SAB, sendo que a magnitude do efeito da temperatura sobre o tamanho da região bifásica foi dependente do cátion formador do sal. SABs formados por NaSCN apresentaram um efeito mais pronunciado da temperatura sobre o tamanho da região bifásica, enquanto que um efeito menos intenso foi verificado nos SABs formados por NH₄SCN e KSCN, indicando que, além de as diferentes estruturas dos sais investigados interagirem com magnitudes

diferentes com as moléculas de água no SAB, as respectivas interações água-sal são diferentemente afetadas pelo aumento da temperatura.

Além do comportamento de fase particular exibido por esses sistemas, sua aplicação tem sido demonstrada para extração de íons metálicos como evidenciado recentemente por Ferreira e colaboradores [18], que utilizaram sistemas formados por copolímeros tribloco e sais de tiocianato para extração de cobalto, ferro e níquel. Nesse trabalho, a extração desses íons metálicos foi estudada sem o uso de qualquer agente auxiliar de complexação. Os autores observaram que a extração do metal para a fase rica em copolímero envolveu a formação de um complexo entre os íons metálicos e o ânion tiocianato, sendo a extração dependente da hidrofobicidade e do tamanho da macromolécula, da estrutura do eletrólito e do pH. Uma vez que a formação do complexo entre os íons metálicos e o ânion tiocianato é favorecida em meio ácido ou neutro, a extração dos metais também foi favorecida nessa condição. Além disso, uma maior extração foi alcançada no SAB formado com o copolímero de maior hidrofobicidade, sugerindo que interações hidrofóbicas estão envolvidas na extração dos íons metálicos. Por fim, a alteração do cátion formador do sal no SAB afetou as interações eletrostáticas e os processos de transferência de carga entre os complexos metálicos e a macromolécula carregada positivamente, o que também afetou a extração dos metais. Diante dos comportamentos de fase particulares apresentados por SABs formados por surfactantes não iônicos e sais de tiocianato e suas potenciais aplicações em processos de extração, torna-se relevante o estudo de novos SABs formados por esses sais e outros surfactantes não iônicos, podendo-se destacar o uso de surfactantes da família triton X com maior equilíbrio hidrofílico-lipofílico tais como os surfactantes triton X-165 e triton X-305. Nesse trabalho, novos dados de equilíbrio são obtidos para SABs formados pela combinação desses surfactantes com os sais KSCN, NaSCN e NH₄SCN.

2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

2.3.1. Ressonância Magnética Nuclear e suas aplicações

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi inicialmente observada por F. Bloch e E. Purcell em 1944 trabalhando de maneira independente nas costas oeste e leste dos EUA, respectivamente [66], [67]. O fenômeno de ressonância é observado quando se incide ondas de radiofrequência em uma amostra que tem isótopos com número quântico de *spin* nuclear maior que zero, $I > 0$, na presença de um campo magnético externo, B_0 .

Por exemplo, os núcleos dos átomos de hidrogênio (^1H), carbono (^{13}C) e nitrogênio (^{15}N), possuem $I = 1/2$; os núcleos dos átomos ^2H e ^{14}N , por outro lado, apresentam $I = 1$. A técnica associada ao fenômeno da ressonância magnética nuclear, que leva o mesmo nome, é uma técnica espectroscópica que, assim como outras técnicas espectroscópicas, estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Particularmente, as radiações eletromagnéticas na região de rádio frequência (Figura 5), de energia mais baixa, são aquelas capazes de causar a transição de *spin* nuclear, sendo as responsáveis pela observação do fenômeno de RMN [68].



Figura 5: Espectro eletromagnético.

Fonte: Própria autora

A espectroscopia de RMN é uma das mais importantes técnicas para obtenção de informações estruturais de moléculas, com a vantagem de ser uma técnica não destrutiva. Além de fornecer informações da estrutura e conectividade entre átomos em moléculas pequenas, a espectroscopia de RMN pode fornecer informações sobre a estrutura tridimensional de macromoléculas tais como proteínas [69], [70] e também informações sobre processos dinâmicos, cinéticos e interacionais em sistemas de líquidos ou sólidos [71], [72]. Essa técnica pode ser aplicada em diferentes áreas como farmacêutica, agroquímica, médica, alimentícia, entre outras. Apesar da enorme gama de usos desta técnica, os princípios teóricos da RMN são os mesmos para todas as aplicações.

Nesse trabalho, a espectroscopia de RMN foi empregada para estudar aspectos interacionais nos sistemas monofásicos formados por triton X, sais de tiocianato e água (deionizada e deuterada) com o intuito de obter informações do efeito destes sais sobre o ambiente químico ao redor das moléculas de Triton X, em termos de aspectos atômico moleculares, e verificar possíveis correlações desses efeitos com o comportamento de fase daqueles sistemas.

2.3.2. *Spin* Nuclear

As propriedades magnéticas de um núcleo podem ser descritas em termos de seu momento angular e de seu *spin*, sendo este último uma importante propriedade dos núcleos atômicos. Qualquer núcleo atômico que tenha número de massa ímpar ou número atômico ímpar, ou ambos, tem um momento angular de *spin* ($I > 0$) e um momento de dipolo magnético associado [73]. Os núcleos mais comuns que possuem *spin* são ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , ^{19}F e ^{31}P [74] Na presença de um campo magnético, esses núcleos tendem a se orientar de forma específica em relação àquele campo enquanto na ausência de campo magnético eles não assumem nenhuma orientação definida.

A Figura 6 mostra uma representação esquemática das possíveis orientações para um núcleo com $I = \frac{1}{2}$, com relação a um campo magnético externo (B_0). Como pode ser observado, para $m_I = + \frac{1}{2}$ (número quântico magnético), os *spins* encontram-se parcialmente alinhados a favor do campo B_0 aplicado, em um estado α de menor energia. Por outro lado, para $m_I = - \frac{1}{2}$ os *spins* estão parcialmente alinhados contra o campo B_0 aplicado, em um estado β de maior energia [71].

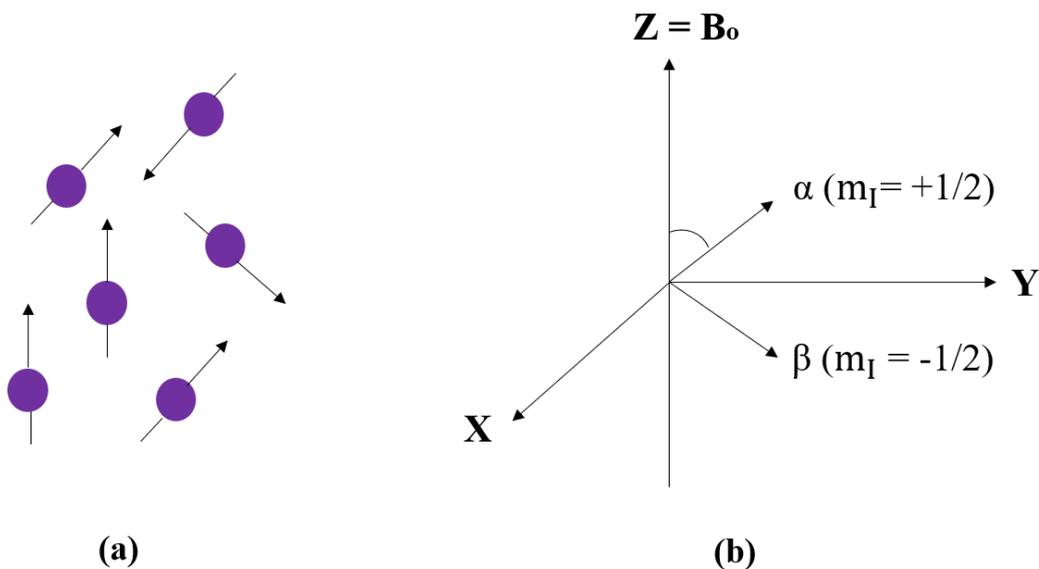


Figura 6: Representação esquemática das possíveis orientações de núcleos com $I = 1/2$, com relação a um campo magnético externo de magnitude B_0 : (a) na ausência do campo e (b) na presença do campo.

Fonte: Própria autora

A Figura 7 ilustra o gráfico energético representativo para um núcleo com $I = 1/2$ após a aplicação de um campo magnético externo. Antes da aplicação do campo magnético, não há diferença de energia, mas ao aplicar o campo magnético, os *spins* se orientam como mostrado na Figura 6, criando uma diferença de energia.

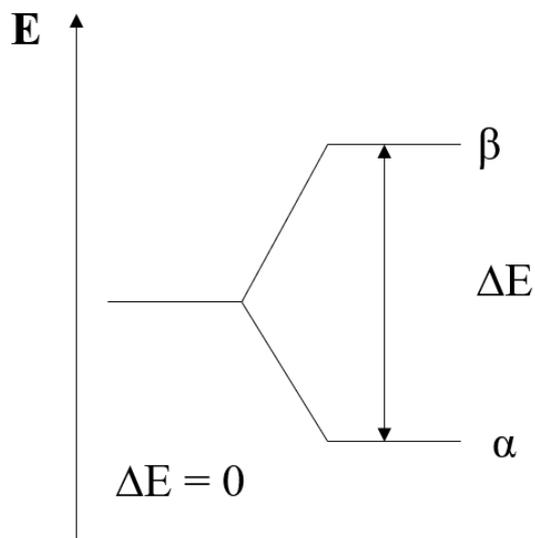


Figura 7: Diagrama energético para um núcleo com $I = 1/2$.

Fonte: Própria autora

A diferença energética entre os dois estados de *spin*, α e β , depende da magnitude do campo magnético externo. A Equação 4 expressa a dependência dessa separação de energia com a magnitude do campo magnético B_0 .

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 - \left(-\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0\right) = \gamma \hbar B_0 \quad \text{Equação 4}$$

em que ΔE é a diferença entre a energia do estado β (E_β) e a energia do estado α (E_α), γ é a constante giromagnética, \hbar é a constante de Planck e B_0 é a magnitude do campo magnético aplicado.

A frequência da radiação relacionada a ΔE corresponde à frequência de precessão dos momentos de dipolo magnético nucleares, a qual é definida como frequência de Larmor (ω_0). Esta é dada pela Equação 5.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{Equação 5}$$

em que γ é a constante giromagnética do núcleo e B_0 é o campo magnético externo aplicado. A frequência de precessão ω_0 pode ser convertida em Hz conforme a Equação 6, sendo conhecida como a equação fundamental da RMN.

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad \text{Equação 6}$$

2.3.3. Blindagem e Deslocamento Químico

Em ressonância magnética nuclear nem todos os núcleos de um mesmo elemento em uma molécula apresentam ressonância na mesma frequência. Em função do surgimento de campos magnéticos locais devido a correntes induzidas ou devido à presença de átomos eletronegativos nas suas vizinhanças, a magnitude do campo magnético “sentido” pelos núcleos pode ser alterada para mais ou para menos em relação à magnitude de um campo externo aplicado. Como consequência, as frequências dos pulsos de rádio frequência que excitam os *spins* serão maiores ou menores em função de um ambiente químico mais blindado (que possui maior densidade eletrônica) ou desblindado (que possui uma menor densidade eletrônica) em relação à uma frequência de referência.

O deslocamento químico (δ), expresso em ppm, de um determinado núcleo i é definido de acordo com a Equação 7.

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad \text{Equação 7}$$

em que ν_{ref} é a frequência de ressonância de um núcleo num ambiente químico de referência e ν_i é a frequência de ressonância de um núcleo i .

Em relação aos núcleos de ^1H , define-se a frequência de ressonância dos ^1H dos grupos metila no composto tetrametilsilano (TMS) como frequência de ressonância de referência, tal que $\delta(\text{TMS}) = 0$ ppm, de forma que o deslocamento químico para um próton i é definido como sendo a medida da distância entre o sinal do TMS e o sinal do núcleo do próton estudado, em Hertz, dividido pela frequência do instrumento em MHz. Dessa forma, prótons de uma determinada molécula que estejam em ambientes químicos distintos entre si e em relação ao ambiente químico dos prótons do TMS terão deslocamentos químicos diferentes, o que permite obter informações a respeito das localizações relativas dos prótons na referida molécula: prótons que estão em ambientes de maior densidade eletrônica, por exemplo, são mais blindados e aparecem em frequências mais baixas, ou seja, apresentam um valor deslocamento químico, em ppm, mais baixo; por outro lado, prótons em ambientes de baixa densidade eletrônica são menos blindados e aparecem em frequências maiores, isto é, apresentam deslocamentos químicos maiores. Assim, um espectro de RMN de ^1H de uma molécula apresenta os diferentes sinais referentes aos prótons quimicamente distintos daquela molécula, os quais aparecem em diferentes posições da escala de deslocamento químico conforme é mostrado na Figura 8.

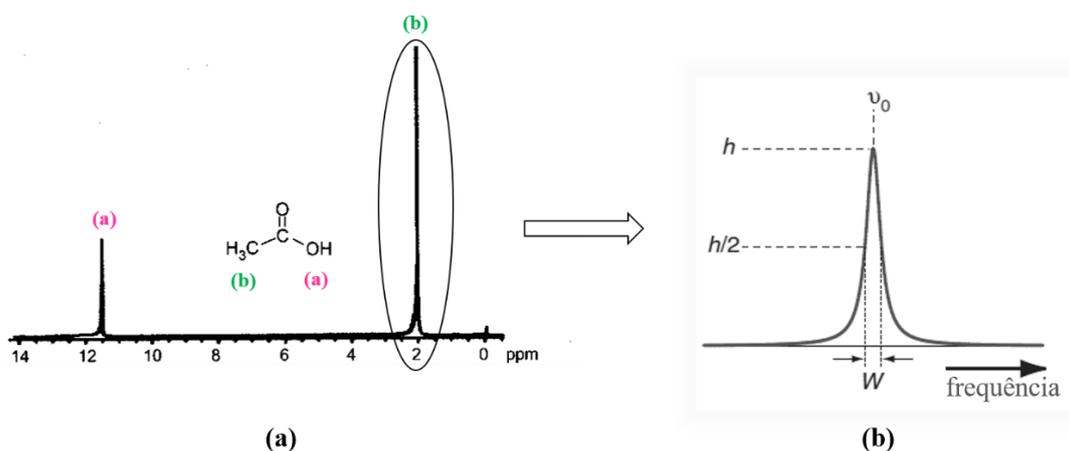


Figura 8: (a) Estrutura do ácido acético e o correspondente espectro de RMN-¹H. (b) destaque para os parâmetros altura do pico (h) e a largura à meia altura (W).

Fonte: (a) NASCIMENTO, C. Ressonância Magnética Nuclear, Editora Edgard Blucher Ltda, 2016. (b) Keeler, J. *Understanding NMR spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

As intensidades dos sinais em um espectro de RMN dependem do tempo de relaxação *spin-rede* (T_1) de cada núcleo, o qual é definido como o tempo necessário para que os prótons retornem ao estado de equilíbrio após a absorção do pulso de radiofrequência. Os tempos de relaxação T_1 não são muito úteis em RMN de prótons, já que prótons apresentam tempos de relaxação relativamente curtos (1 a 3s) [75], [76]. Entretanto, os valores de T_1 são importantes nos espectros de RMN de ¹³C, uma vez que eles são maiores para esses núcleos e podem influenciar significativamente as intensidades dos sinais. O tempo de relaxação T_1 para o ¹³C depende estritamente da natureza da molécula analisada; carbonos quaternários, incluindo a maioria dos carbonos de carbonila, por exemplo, possuem tempos de relaxação longos, pois eles não possuem hidrogênios ligados [76].

Além de os espectros de RMN fornecerem informações sobre o ambiente químico por meio do parâmetro δ , as linhas espectrais ou picos também podem ser utilizadas para se obter informações sobre as quantidades relativas de grupos de átomos ou de moléculas em uma amostra. As larguras dos picos, por exemplo, podem ser empregadas para inferir sobre aspectos dinâmicos e cinéticos que os núcleos participam. A largura do pico à meia altura é definida pela Equação 8.

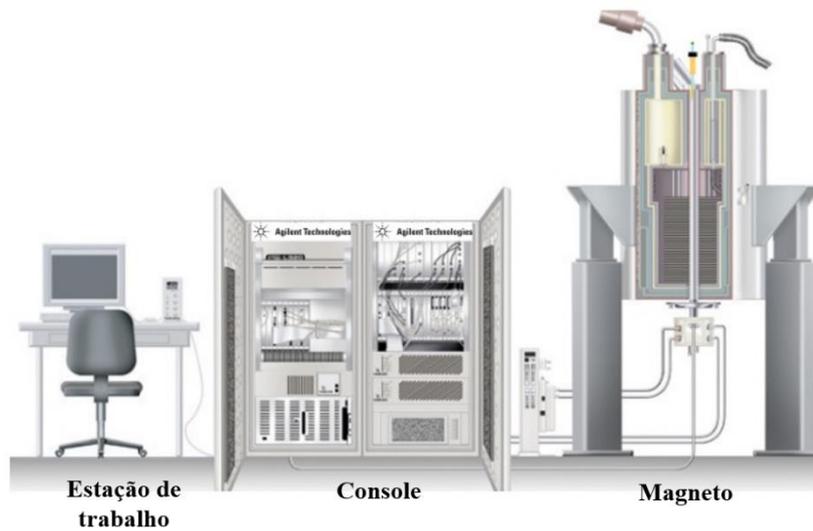
$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad \text{Equação 8}$$

em que $\nu_{1/2}$ é a largura do pico a uma altura correspondente à metade da intensidade do pico e T_2^* é o tempo de relaxação transversal aparente.

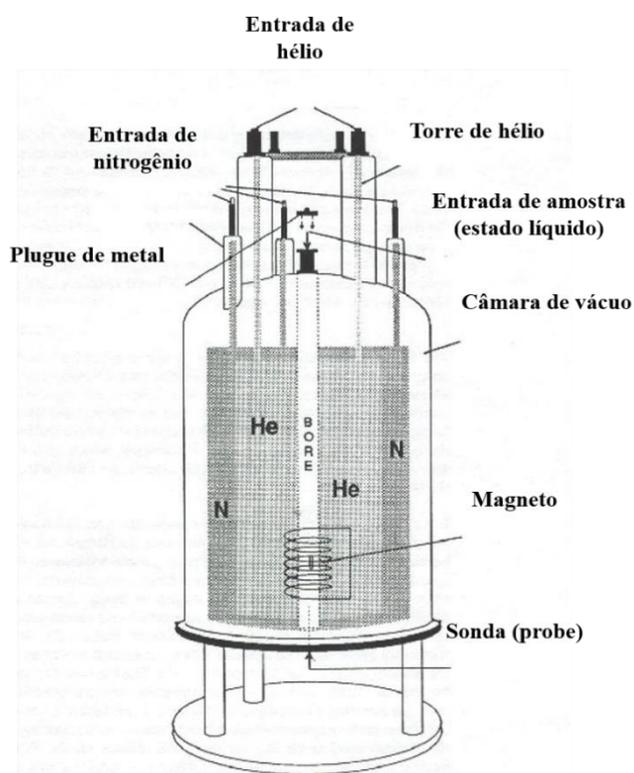
O tempo de relaxação transversal aparente T_2^* está relacionado com o tempo característico com que os dipolos magnéticos dos *spins* nucleares perdem a coerência, isto é, o tempo característico para a perda e magnetização transversal durante a aquisição do sinal de RMN. Mesmo na presença de um campo magnético perfeitamente homogêneo, os campos magnéticos locais sentidos pelos *spins* nucleares oscilam devido à presença de dipolos de outros *spins* nas vizinhanças. Portanto, quanto maiores as moléculas ou mais viscoso o meio, mais curtos são os valores de T_2^* e como consequência, mas rapidamente a magnetização transversal decai a zero.

2.3.4. O espectrômetro de RMN

O espectrômetro de RMN é composto essencialmente de três partes (Figura 9a): i) o magneto, onde é gerado o campo magnético externo e onde é inserida a amostra a ser analisada; ii) o console, responsável por todo o sistema; iii) o computador, no qual é feito todo o processamento e aquisição dos dados dos espectros para análise [77].



(a)



(b)

Figura 9: Esquema representativo do equipamento de RMN.

Fonte: (a) <www.agilent.com/labs/features/2013_101_nmr.html>. Acesso em 06/06/2022; (b) NASCIMENTO, C. Ressonância Magnética Nuclear, Editora Edgard Blucher Ltda, 2016.

A amostra a ser analisada é inserida dentro de um tubo apropriado (Figura 10), cujas características dependem do tipo e quantidade da amostra bem como do tipo de sonda utilizada no equipamento. Após a amostra ser colocada no tubo, ela segue para dentro da sonda de RMN que está localizada no centro de uma bobina supercondutora onde é gerado o campo magnético (Figura 9b). Para manter as condições de supercondutividade, é necessário hélio e nitrogênio líquido para o resfriamento do sistema. Os sinais de RMN são, então, captados e processados no computador central, ligado ao aparelho [77].



Figura 10: Tubos utilizados em análises de RMN no estado líquido.

Fonte: NASCIMENTO, C. Ressonância Magnética Nuclear, Editora Edgard Blucher Ltda, 2016.

A técnica de RMN permite analisar substâncias tanto no estado sólido quanto no estado líquido. As amostras no estado líquido devem ser dissolvidas em solvente apropriado, em geral solventes deuterados. Isso porque ao substituir os átomos de hidrogênio por átomos de deutério evita-se que o sinal de hidrogênio do solvente apareça no espectro com intensidade muito maior que os sinais dos prótons da molécula de interesse. Além do mais, o deutério é importante para realizar o ajuste do campo magnético (lock) do equipamento. Caso a amostra apresente problemas de solubilidade ou se deseje uma determinação estrutural do composto no estado sólido, a RMN também permite esse tipo de análise. Nesse caso, são utilizados pequenos rotores para estado sólido, nos quais a amostra sólida é empacotada [77].

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi obter diagramas de fases para SABs formados por surfactante não iônico da família triton X com elevado balanço hidrofílico-lipofílico (triton X-165 ou triton X-305), sal de tiocianato (tiocianato de sódio, tiocianato de potássio ou tiocianato de amônio) e água, em diferentes temperaturas, e avançar na compreensão do comportamento de fases apresentado por sistemas formados por surfactantes não iônicos e sais de tiocianato.

3.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral desse trabalho, os objetivos específicos foram:

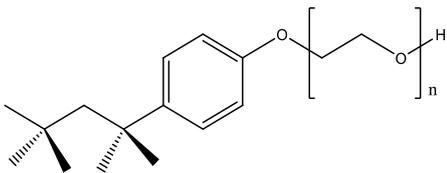
- Obter as curvas turbidimétricas dos sistemas formados por triton X-165 (ou triton X-305) + sal de tiocianato (tiocianato de sódio, tiocianato de potássio e tiocianato de amônio) + água, nas temperaturas de 298,2, 313,2 e 328,2 K;
- Obter diferentes linhas de amarração no diagrama de fase dos SAB formados por triton X-165 (ou triton X-305) + sais de tiocianato (tiocianato de sódio, tiocianato de potássio e tiocianato de amônio) + água, nas temperaturas de 298,2, 313,2 e 328,2 K;
- Avaliar os efeitos do tipo do surfactante, do cátion formador do sal e da temperatura sobre as propriedades dos SABs investigados;
- Utilizar a técnica de RMN para acessar aspectos interacionais entre os componentes formadores dos SABs avaliados e correlacionar esses aspectos com os comportamentos de fase observados.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3. Água deionizada foi utilizada para obtenção dos diagramas e uma mistura de água deionizada e água deuterada na proporção de 90:10 (H₂O:D₂O) foi utilizada nos experimentos de RMN. Os sais de tiocianato NaSCN e NH₄SCN foram secos em estufa à 65°C por 2h, antes dos experimentos.

Tabela 3: Reagentes utilizados, suas estruturas químicas, teores e fornecedores.

| Reagente | Fórmula estrutural | Teor | Fornecedor |
|---|---|-------|------------------|
| Triton X-165 / n = 16 (TX-165) |  | 70% * | Sigma-Aldrich |
| Triton X-305 / n = 30 (TX-305) |  | 70% * | Sigma-Aldrich |
| Tiocianato de sódio (NaSCN) | - | 98% | Vetec |
| Tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) | - | 97,5% | Êxodo Científica |
| Tiocianato de potássio (KSCN) | - | 99% | Sigma-Aldrich |
| Nitrato de prata (AgNO ₃) | - | 99% | Sigma-Aldrich |
| Dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇) | - | 99,5% | Sigma-Aldrich |

* Reagentes fornecidos na forma de soluções aquosas.

4.2. Metodologia

4.2.1. Curvas turbidimétricas

As curvas turbidimétricas foram obtidas como segue: inicialmente, um sistema monofásico de composição conhecida, tanto em triton X quanto em sal, foi titulado com alíquotas de 10 uL de uma solução concentrada de sal (aproximadamente 60 % m/m) até a verificação de uma mistura turva. Então, alíquotas de 50 µL de água foram adicionadas à mistura até um sistema monofásico ser novamente observado (não-turvo). Estes procedimentos foram repetidos alternadamente para obtenção de vários pontos de turvação do sistema. As concentrações de sal e triton X em cada ponto de turvação foram calculadas e utilizadas para plotar as curvas turbidimétricas. A temperatura durante os experimentos (298,2, 313,2 ou 328,2 K) foi controlada utilizando um banho termostático (modelo MA184, Marconi, com uma incerteza de ± 0.1 K).

4.2.2. Preparação dos sistemas aquosos bifásicos

A partir das curvas turbidimétricas obtidas, definiu-se diferentes composições das misturas aquosas de sal e triton X (composições globais do sistema) que levariam à formação de sistemas bifásicos, buscando pontos que estariam em diferentes linhas de amarração. Entre duas e quatro composições globais distintas foram definidas para cada SAB em cada temperatura, dependendo do tamanho da região bifásica do sistema e da solubilidade dos componentes. Com as composições globais definidas, 4,5000 g de sistema foram preparados em tubos plásticos de 5 mL adicionando-se as quantidades necessárias de água deionizada, solução aquosa estoque de surfactante (TX-305 ou TX-165) e solução aquosa estoque de sal para se obter as composições globais desejadas (a solução de NH_4SCN foi filtrada antes do uso para remover impurezas sólidas presentes na solução e teve a concentração determinada via titulação pelo método de Mohr).

Em seguida os sistemas foram agitados em um vórtex por aproximadamente 3 minutos e deixados em repouso a temperatura constante em um banho termostático (modelo MA184, Marconi, com uma incerteza de $\pm 0,1$ K) até atingir o equilíbrio de fase. Experimentos foram realizados em 298,2, 313,2 e 328,2 K. O equilíbrio de fase foi caracterizado pela presença de duas fases límpidas e uma interface bem definida, o que foi verificado após um tempo mínimo de 72 h. Após esse tempo, alíquotas das fases superior e inferior foram coletadas separadamente e adequadamente diluídas para a quantificação dos componentes.

4.2.3. Quantificação dos componentes

A quantificação dos surfactantes (triton X-305 e triton X-165) foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção molecular na região do UV-Vis. Curvas de calibração foram obtidas usando água deionizada como solvente, variando a concentração de surfactante entre $2,34 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-1}$ % (m/m). Nessa faixa de concentração, os surfactantes estão na forma de monômeros e a curva de absorbância versus concentração segue a lei de Lambert-Beer. Os comprimentos de onda utilizados na quantificação dos surfactantes foram 287 nm para o TX-305 e 275 nm para o TX-165.

A quantificação do sal em cada fase foi realizada pelo método de Mohr, o qual se baseia na quantificação de ânions presentes em solução usando a titulação de precipitação com nitrato de prata (AgNO_3) [78]. Cerca de 0,4 g de fase (superior ou inferior) foram adicionadas em um erlenmeyer, ao qual foram adicionados 50 mL de água deionizada e 1 mL de cromato de potássio (K_2CrO_4) 5 % (m/m), utilizado como indicador. Posteriormente, o pH da solução foi medido para verificar se este estava na faixa de 6,5 – 10,5, conforme indicação do método. Verificado que os valores de pH das soluções estavam dentro da faixa desejada, elas foram tituladas com AgNO_3 0,25 mol/L, o qual promoveu primeiramente a formação de um precipitado branco (AgSCN) devido à reação com o SCN^- presente na amostra, seguido da formação de um precipitado vermelho logo após o ponto de equivalência, devido a reação dos íons prata em excesso com o indicador presente, sinalizando o fim da reação. As reações envolvidas são representadas pelas equações químicas abaixo:



A partir da estequiometria da reação representada na Equação 9 e conhecendo-se o volume de solução de AgNO_3 (titulante) gasto na titulação, a concentração de sal de tiocianato presente nas fases (w_s), em % (m/m), foi calculada a partir da Equação 11.

$$w_s = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M}{m} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

em que C_{AgNO_3} é a molaridade do titulante, em mol/L, V_{AgNO_3} é o volume de titulante gasto na titulação, em litros, M é a massa molar do sal (NaSCN, KSCN ou NH₄SCN), em g/mol, e m é a massa de fase titulada, em gramas.

A fração mássica percentual de água em cada fase (w_w) foi determinada a partir de balanço de massa, conforme expresso pela Equação 12.

$$w_w = 100 - w_{Surf} - w_s \quad \text{Equação 12}$$

em que w_{Surf} e w_s são as frações mássicas percentuais, em % (m/m), do surfactante e do sal na fase, respectivamente.

4.2.4. Determinação da região de formação de “gel”

Para determinadas composições termodinâmicas, os SABs formados por triton X-305 (ou triton X-165) e tiocianato de sódio (NaSCN) tendem a formar sistemas com duas fases, das quais uma é líquida e a outra gelatinosa. Para delimitar essa região dos diagramas de fases, quatro pontos de composições globais distintas foram escolhidos ao longo da maior linha de amarração obtida para cada diagrama dos SABs onde a formação de gel foi verificada. Então, cerca de 0,5 g de sistemas com essas composições foram preparados em tubos de vidro de 10 mL adicionando-se as quantidades necessárias de água deionizada, solução aquosa estoque de surfactante (triton X-305 ou triton X-165) e solução aquosa estoque de sal para se obter as composições desejadas. Os sistemas obtidos foram mantidos em banho termostático (modelo MA184, Marconi, com uma incerteza de ± 0.1 K) na temperatura de interesse para alcançar o equilíbrio de fase. Esses sistemas foram bifásicos, com duas fases líquidas bem definidas. Então a estes sistemas foram adicionadas alíquotas, de 10 em 10 μ L, de solução aquosa estoque de sal, até que fosse verificado a presença de uma fase gelatinosa no sistema. Após a observação da formação da fase gelatinosa o sistema foi mantido pelo menos 24 horas no banho termostático para garantir que o estado de fase gelatinosa era o estado de equilíbrio.

4.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

4.2.5.1. Preparo das amostras

Soluções estoques aquosas de Triton X-305 e sal de tiocianato (NaSCN, KSCN ou NH₄SCN) foram inicialmente preparadas em tubos plásticos de 5 mL utilizando como solvente uma mistura de água deionizada e água deuterada na proporção 90% de H₂O para 10% de D₂O v/v. Então, soluções estoques de triton X-305 e do sal de tiocianato foram misturadas em proporções adequadas a fim de se obter 2,0000 g de solução final nas concentrações desejadas (5,0 % m/m de TX-305 e concentrações de sal de tiocianato variando entre 0,00 e 35,00 % m/m). Essas soluções foram agitadas em um vórtex (Tecnal AP-56) por aproximadamente 3 minutos. Em seguida, 520 uL de cada solução foram transferidos para tubos de RMN de 5 mm e levados para análise de RMN de ¹H.

4.2.5.2. Obtenção dos espectros de RMN de ¹H

Espectros de RMN das soluções preparadas foram obtidos em espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker AVANCE HD operando em 400 MHz em frequência de ¹H, em temperatura ambiente (296,0 K). Os espectros de ¹H foram obtidos fazendo-se pequenas ajustes nos parâmetros de aquisição, em especial o *relaxation delay* (RD), ajustado para no mínimo 4,0 s a fim de permitir a relaxação longitudinal. Empregou-se sequência de supressão de solvente ajustando-se o centro do pulso de rádio frequência (r.f) exatamente no sinal do solvente (~4,70 ppm), utilizando-se uma sequência de pré-saturação por um tempo entre 1,0 e 2,0 s. Os espectros foram acumulados com número de scans NS = 4 (com supressão do solvente) ou NS = 16 (sem supressão do solvente). Para a determinação dos deslocamentos químicos, δ (ppm), dos grupos de prótons alquílicos e dos prótons dos grupos -CH₂-CH₂-O- do TX-305, foi considerado o valor médio dos deslocamentos químicos da água de 4,706 ± 0,002 ppm, proveniente de quatro medidas independentes do sinal da H₂O no solvente puro (90% H₂O e 10% D₂O v/v). Para a avaliação do efeito dos diferentes eletrólitos sobre os valores de δ dos grupos alquílicos e dos grupos de óxido de etileno do TX-305, definiu-se como referência o valor médio $\bar{\delta}(\text{CH}_3) = 0,543 \pm 0,002$ ppm associado aos sinais dos grupos CH₃-terminais da cadeia alquílica do triton-X 305 em solução aquosa (90% H₂O e 10% D₂O v/v), na ausência de eletrólito. Esta atribuição foi feita considerando que os efeitos

eletrostáticos induzidos pelos cátions e ânions seriam muito pequenos sobre os grupos CH_3 terminais da porção alquílica da molécula de triton-X 305.

5. Resultados e Discussões

5.1. Dados de equilíbrio líquido-líquido

Soluções aquosas de surfactantes triton X, quando aquecidas acima da temperatura de ponto nuvem, podem separar-se em duas fases límpidas, formando um sistema bifásico. Porém, as temperaturas de ponto de nuvem para os surfactantes utilizados neste trabalho (triton X-165 e triton-305) são muito maiores que as temperaturas em que os SABs formados da combinação destes com sais de tiocianato foram estudados (as temperaturas de ponto de nuvem para o TX-165 e para o TX-305 são superiores a 373 K) [79]. Portanto, a presença dos sais de tiocianato é fundamental no processo de separação de fases observado nas temperaturas investigadas.

As Tabelas 4-7 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais, expressos em fração mássica percentual, para os SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + sal de tiocianato (tiocianato de potássio, tiocianato de sódio ou tiocianato de amônio) + água, nas temperaturas de 298,2, 313,2 e 328,2 K. Para alguns dos SABs estudados não foram obtidas as linhas de amarração na temperatura de 298,2 K, uma vez que nessa temperatura a mistura dos componentes não levou à formação de sistemas bifásicos (no caso de sistema formado com NH_4SCN) ou levou à formação de sistemas bifásicos que tinham uma das fases sendo gel (no caso de sistema formado com NaSCN).

Tabela 4: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-305 (w_{TX}), KSCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 298,2, 313,2 e 328,2 K.

| LA ¹ | CLA ² | Composição global | | | Fase Superior | | | Fase Inferior | | |
|-----------------|------------------|-------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| | | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w |
| 298,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 46,85 | 17,50 | 39,75 | 42,75 | 43,63 | 30,63 | 25,74 | 0,05 | 47,83 | 52,12 |
| 2 | 52,39 | 19,49 | 41,26 | 39,25 | 48,34 | 30,25 | 21,42 | 0,06 | 50,58 | 49,36 |
| 3 | 55,97 | 21,50 | 42,75 | 35,75 | 51,67 | 30,92 | 17,41 | 0,04 | 52,55 | 47,41 |
| 313,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 39,28 | 13,26 | 35,71 | 51,03 | 37,76 | 28,06 | 34,18 | 0,25 | 39,72 | 60,03 |
| 2 | 44,64 | 15,37 | 37,89 | 46,74 | 42,18 | 28,51 | 29,31 | 0,09 | 43,38 | 56,52 |
| 3 | 47,28 | 17,47 | 39,44 | 43,09 | 44,19 | 28,38 | 27,43 | 0,12 | 45,50 | 54,38 |
| 4 | 51,20 | 19,32 | 40,87 | 39,81 | 47,57 | 28,57 | 23,87 | 0,09 | 47,72 | 52,19 |
| 328,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 30,43 | 9,49 | 32,42 | 58,10 | 30,34 | 26,67 | 42,99 | 1,20 | 35,45 | 63,35 |
| 2 | 36,47 | 11,39 | 34,33 | 54,28 | 34,63 | 26,50 | 38,87 | 0,25 | 38,67 | 61,08 |
| 3 | 42,75 | 13,39 | 36,16 | 50,45 | 40,40 | 26,64 | 32,96 | 0,15 | 41,05 | 58,81 |
| 4 | 47,95 | 15,38 | 37,70 | 46,92 | 45,11 | 26,76 | 28,13 | 0,13 | 43,39 | 56,48 |

¹Linha de amarração; ²Comprimento da linha de amarração, em % (m/m), calculado usando a Equação 1.

Tabela 5: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-165 (w_{TX}), NaSCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 313,2 e 328,2 K.

| LA ¹ | CLA ² | Composição global | | | Fase Superior | | | Fase Inferior | | |
|-----------------|------------------|-------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| | | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w |
| 313,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 33,39 | 11,95 | 37,41 | 50,64 | 33,87 | 30,31 | 35,82 | 2,22 | 40,96 | 56,82 |
| 2 | 45,15 | 14,98 | 39,45 | 45,57 | 42,47 | 29,36 | 28,17 | 0,13 | 45,04 | 54,83 |
| 3 | 49,32 | 16,47 | 40,42 | 43,11 | 46,19 | 29,54 | 24,27 | 0,12 | 47,15 | 52,73 |
| 328,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 34,08 | 13,44 | 35,96 | 50,60 | 32,52 | 27,88 | 39,60 | 1,05 | 40,96 | 57,99 |
| 2 | 40,37 | 14,98 | 37,5 | 47,52 | 37,32 | 28,02 | 34,66 | 0,27 | 44,04 | 55,69 |
| 3 | 46,20 | 16,48 | 38,97 | 44,55 | 42,43 | 28,12 | 29,45 | 0,10 | 46,63 | 53,27 |
| 4 | 48,55 | 17,97 | 40,48 | 41,55 | 43,95 | 28,09 | 27,96 | 0,10 | 48,94 | 50,96 |

¹Linha de amarração; ²Comprimento da linha de amarração, em % (m/m), calculado usando a Equação 1.

Tabela 6: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-305 (w_{TX}), NaSCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 313,2 e 328,2 K.

| LA ¹ | CLA ² | Composição global | | | Fase Superior | | | Fase Inferior | | |
|-----------------|------------------|-------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| | | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w |
| 313,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 26,89 | 13,46 | 34,06 | 52,48 | 27,25 | 29,82 | 42,93 | 1,71 | 38,22 | 60,07 |
| 2 | 30,27 | 13,99 | 34,98 | 51,03 | 29,26 | 30,18 | 40,56 | 0,54 | 39,73 | 59,73 |
| 328,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 25,02 | 11,49 | 34,2 | 54,31 | 25,43 | 29,91 | 44,66 | 1,66 | 37,72 | 60,62 |
| 2 | 33,36 | 13,29 | 36,07 | 50,64 | 31,89 | 30,22 | 37,88 | 0,30 | 40,95 | 58,74 |
| 3 | 40,12 | 15,49 | 37,73 | 46,78 | 38,17 | 30,61 | 31,22 | 0,09 | 43,26 | 56,64 |

¹Linha de amarração; ²Comprimento da linha de amarração, em % (m/m), calculado usando a Equação 1.

Tabela 7: Dados de equilíbrio líquido-líquido, em % (m/m), de SABs formados por TX-305 (w_{TX}), NH₄SCN (w_s) e água (w_w), nas temperaturas de 313,2 e 328,2 K.

| LA ¹ | CLA ² | Composição global | | | Fase Superior | | | Fase Inferior | | |
|-----------------|------------------|-------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| | | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w | w_{TX} | w_s | w_w |
| 313,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 34,94 | 16,45 | 42,42 | 41,13 | 1,28 | 48,28 | 50,43 | 34,30 | 36,87 | 28,82 |
| 2 | 37,91 | 18,57 | 43,36 | 38,07 | 1,31 | 49,96 | 48,73 | 36,84 | 36,75 | 26,41 |
| 3 | 40,39 | 19,56 | 44,00 | 36,44 | 1,09 | 50,90 | 48,01 | 38,87 | 36,61 | 24,52 |
| 4 | 38,83 | 20,38 | 44,62 | 35,00 | 1,21 | 52,51 | 46,28 | 39,62 | 36,57 | 26,81 |
| 328,2 K | | | | | | | | | | |
| 1 | 27,83 | 14,90 | 42,32 | 42,78 | 2,73 | 47,59 | 49,68 | 28,63 | 37,41 | 33,96 |
| 2 | 32,11 | 15,90 | 42,86 | 41,24 | 1,67 | 48,90 | 49,43 | 31,64 | 37,36 | 31,00 |
| 3 | 34,06 | 18,31 | 43,23 | 38,46 | 1,46 | 50,03 | 48,51 | 33,01 | 37,20 | 29,79 |
| 4 | 37,26 | 19,32 | 43,70 | 36,98 | 1,15 | 51,46 | 47,39 | 35,57 | 37,18 | 27,25 |

¹Linha de amarração; ²Comprimento da linha de amarração, em % (m/m), calculado usando a Equação 1.

Os diagramas de fase em coordenadas retangulares contendo as curvas turbidimétricas e as linhas de amarração (LA) obtidas para os respectivos SABs das Tabelas 4-7 são apresentados nas Figuras 11-19. Os dados brutos das turbidimétricas são apresentados no ANEXO A.

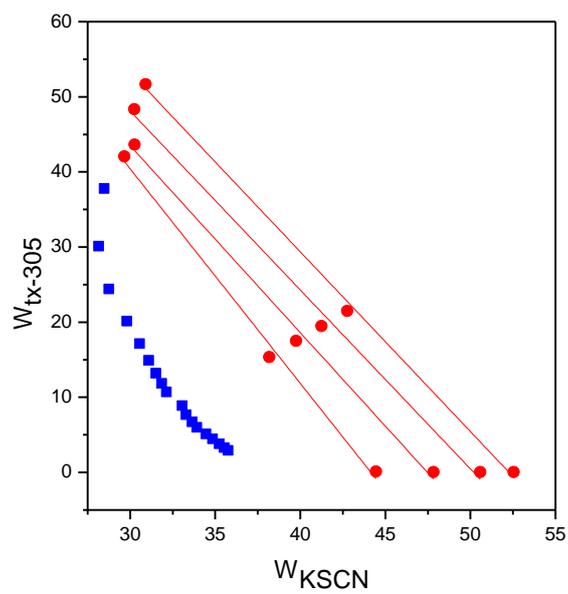


Figura 11: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + KSCN + água, à 298,2 K.

Fonte: Própria autora

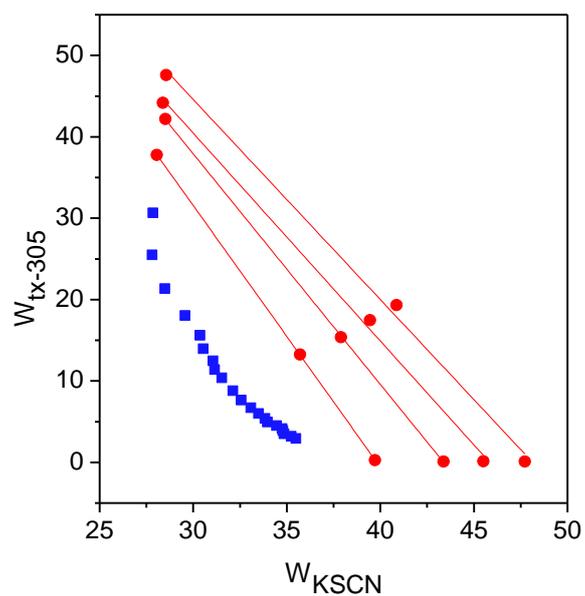


Figura 12: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + KSCN + água, à 313,2 K.

Fonte: Própria autora

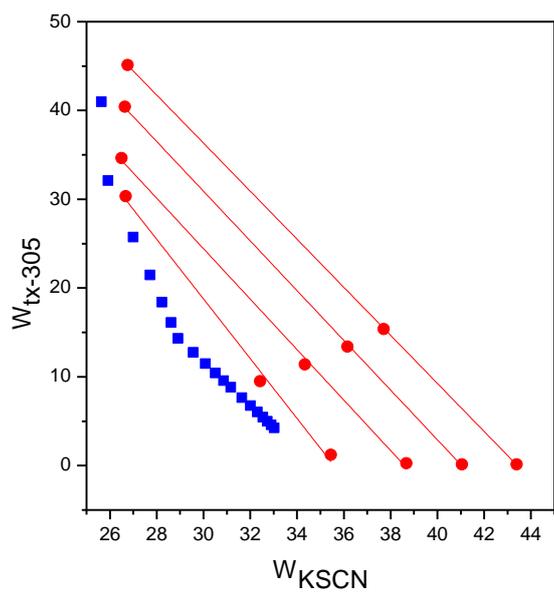


Figura 13: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + KSCN + água à 328,2 K.

Fonte: Própria autora

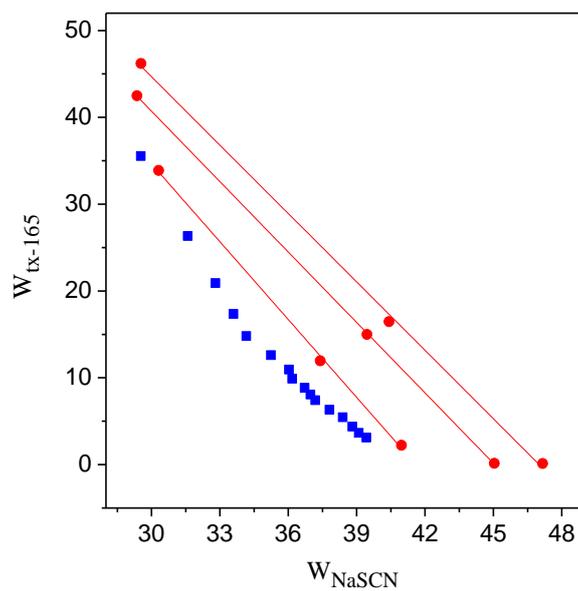


Figura 14: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-165 + NaSCN + água, à 313,2 K.

Fonte: Própria autora

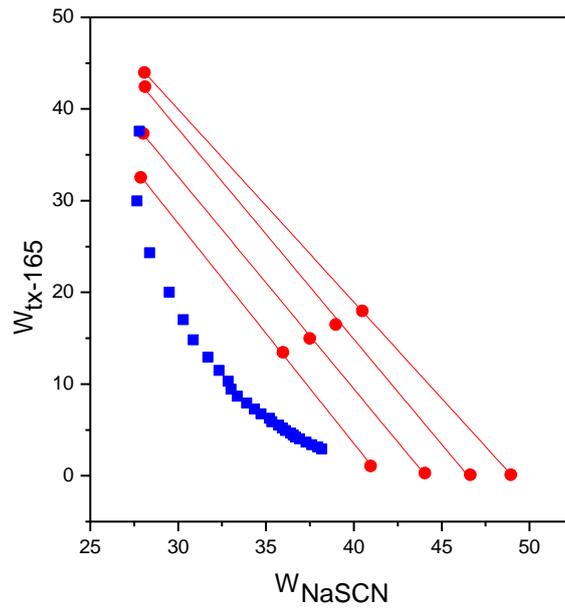


Figura 15: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-165 + NaSCN + água, à 328,2 K.

Fonte: Própria autora

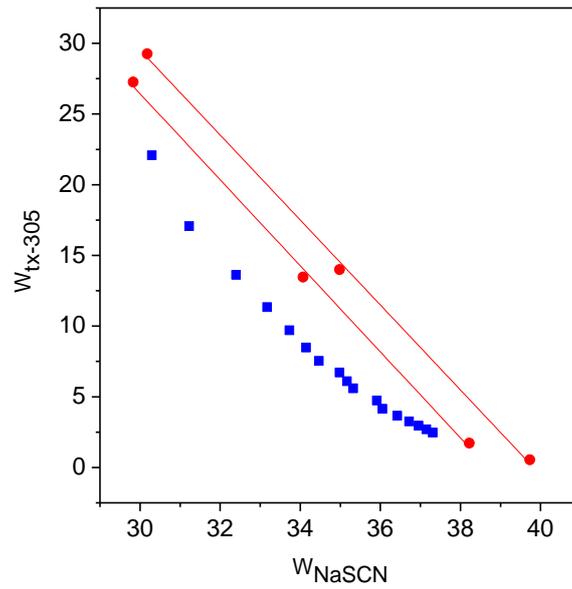


Figura 16: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NaSCN + água, à 313,2 K.

Fonte: Própria autora

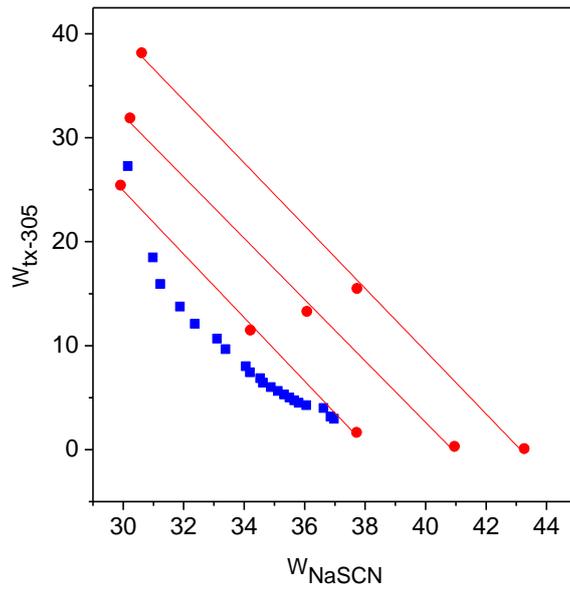


Figura 17: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NaSCN + água, à 328,2 K.

Fonte: Própria autora

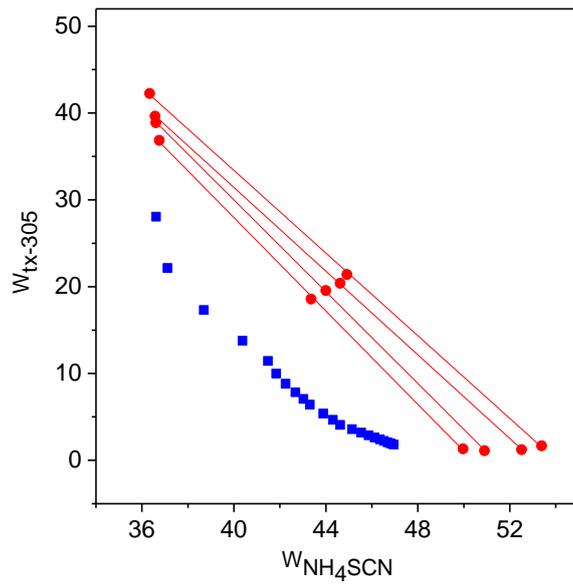


Figura 18: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NH_4SCN + água, à 313,2 K.

Fonte: Própria autora

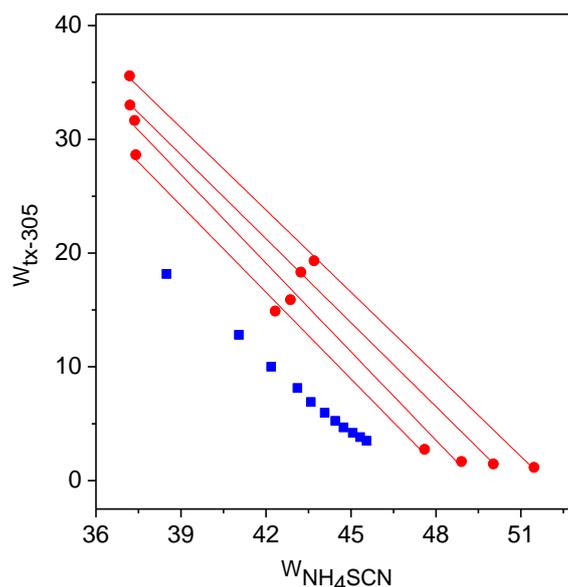


Figura 19: Turbidimétrica e linhas de amarração do diagrama de fases, em coordenadas retangulares, do SAB formado por TX-305 + NH₄SCN + água, à 328,2 K.

Fonte: Própria autora

Para todas as condições termodinâmicas investigadas nos SABs formados por TX-165 + NaSCN + água, TX-305 + NaSCN + água e TX-305 + KSCN + água, os sistemas apresentaram uma fase superior enriquecida tanto em sal quanto em surfactante e uma fase inferior enriquecida em sal e empobrecida em surfactante. Apesar disso, as concentrações de sal na fase superior foram menores que as concentrações de sal na fase inferior e variaram pouco para as diferentes LA de um mesmo SAB em uma dada temperatura. Esse comportamento foi semelhante àquele relatado por Figueiredo e colaboradores no estudo de SABs formados pelos mesmos sais de tiocianato e o surfactante não iônico triton X-100 [19].

Por outro lado, em SABs formados por TX-305 + NH₄SCN + água houve uma inversão de fase em que a fase superior tornou-se a fase enriquecida em sal e empobrecida em surfactante e a fase inferior tornou-se a fase enriquecida em ambos os componentes, sendo as concentrações de sal na fase superior sempre maiores que as concentrações de sal na fase inferior. Estas últimas também variavam pouco para as diferentes LA de um mesmo SAB em uma dada temperatura. O comportamento apresentado por esses SABs foi semelhante àquele relatado por Hespanhol e colaboradores no estudo de SABs formados pelo mesmo sal de tiocianato e copolímero tribloco (F68 ou L64) e está associado com as mudanças relativas das densidades de ambas as fases quando os cátions K⁺ ou Na⁺ são substituídos pelo cátion NH₄⁺ [45].

De forma geral, à medida que as composições globais de sal e surfactante no sistema aumentaram houve um aumento no valor do CLA, especialmente devido às mudanças relativas nas composições das fases em equilíbrio. Com o aumento do CLA, as concentrações de surfactante e sal aumentaram na fase superior e na fase inferior, respectivamente, para SABs formados por NaSCN e KSCN. Entretanto, as concentrações de sal na fase superior e as concentrações de surfactante na fase inferior desses sistemas variaram pouco ou permaneceram constantes quando o CLA aumentou. Nas fases inferiores dos SABs formados por TX-305 + NaSCN + água, à 328,2 K, por exemplo, as concentrações de surfactante (w_{TX}) foram baixas, variando na faixa $0,09 < w_{TX} < 1,66$ % (m/m). Nas fases superiores do mesmo SAB, as concentrações de sal (w_s) variaram na faixa $29,91 < w_s < 30,61$ % (m/m). Além disso, as concentrações de água diminuíram em ambas as fases à medida que as composições globais aumentaram, sendo essa perda mais expressiva na fase rica em surfactante.

Para os SABs formados por NH_4SCN , o aumento do CLA levou ao aumento das concentrações de surfactante e sal na fase inferior e na fase superior, respectivamente, enquanto as concentrações de sal na fase inferior e as concentrações de surfactante na fase superior dependeram pouco do CLA. Nas fases superiores desses SABs, as concentrações de surfactante foram baixas, embora maiores que aquelas das respectivas fases empobrecidas em surfactante dos SABs formados por KSCN e NaSCN. Em SABs obtidos a 328,2 K, por exemplo, essas concentrações variaram na faixa $1,15 < w_{TX} < 2,73$ % (m/m). Nas respectivas fases inferiores, as concentrações de sal variaram na faixa $37,18 < w_s < 37,41$ % (m/m), sendo bem superiores às respectivas concentrações de sal na fase enriquecida em ambos os componentes dos SABs formados por KSCN e NaSCN.

5.2. Efeito da Temperatura

Em SABs formados por surfactantes, a mudança da temperatura pode apresentar efeitos tanto sobre o tamanho da região bifásica quanto sobre as concentrações das fases que se encontram em equilíbrio, sendo a magnitude desse efeito dependente do outro componente que forma o SAB [39], [79], [80]. Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades dos SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + sal (NaSCN, KSCN ou NH₄SCN) + água faz-se necessário comparar as curvas turbidimétricas para cada SAB em diferentes temperaturas.

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam o efeito da temperatura sobre a posição das curvas de titulação turbidimétrica nos SABs formados por triton X-305 + KSCN + água, triton X (TX-165 ou TX-305) + NaSCN + água e triton X-305 + NH₄SCN + água, respectivamente.

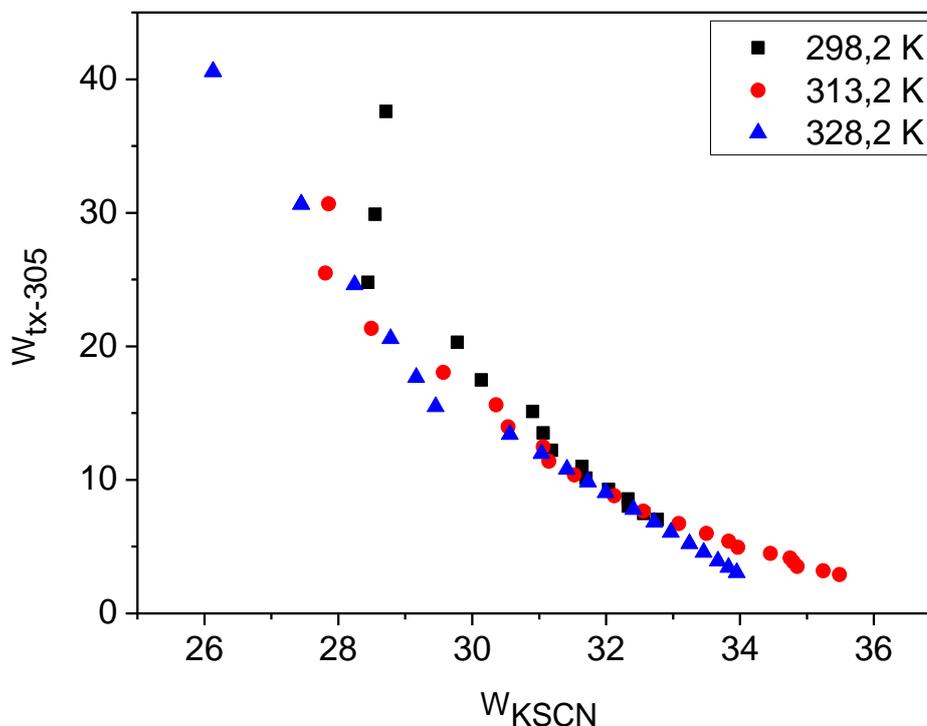


Figura 20: Curvas de titulação turbidimétrica de SABs formados por TX-305 + KSCN + água, em diferentes temperaturas.

Fonte: Própria autora

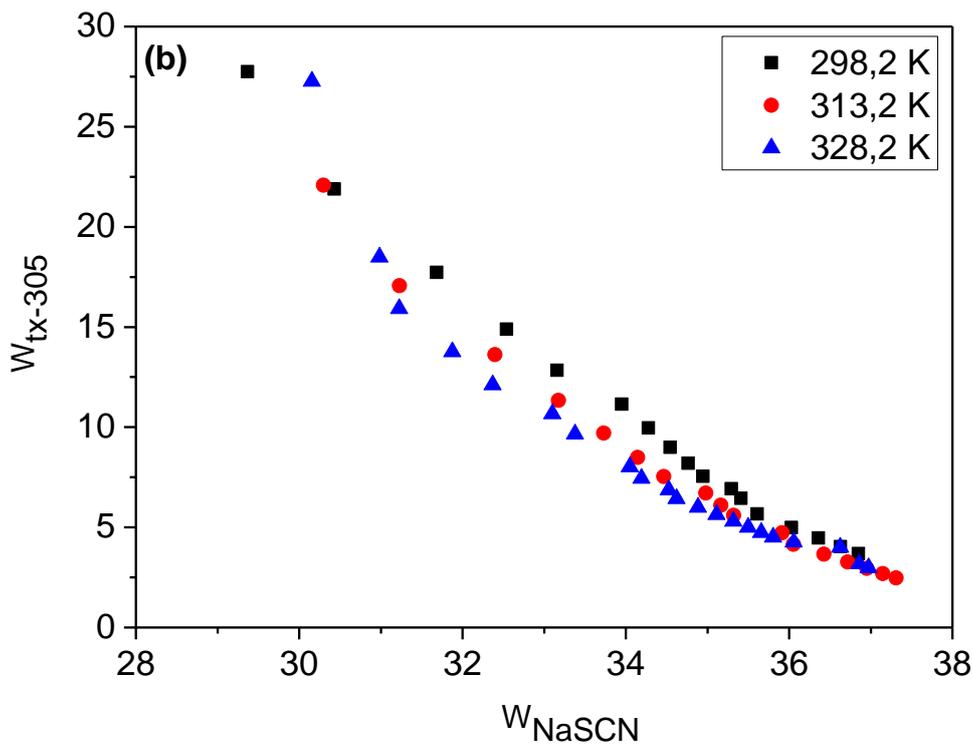
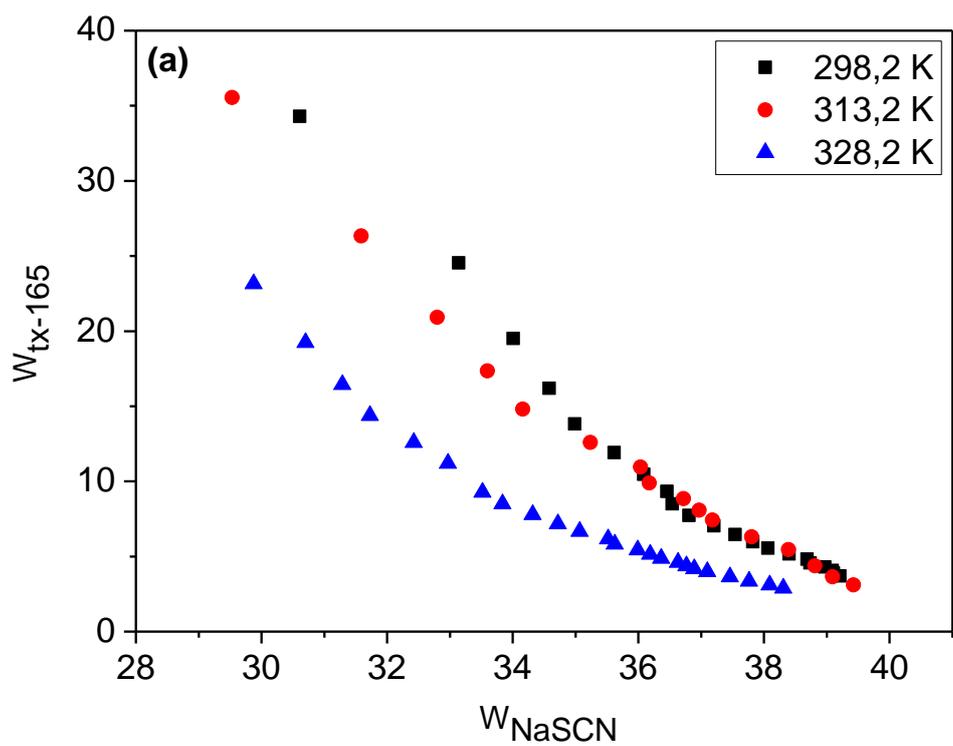


Figura 21: Curvas de titulação turbidimétrica de SABs formados por (a) TX-165 + NaSCN + água e (b) TX-305 + NaSCN + água, em diferentes temperaturas.

Fonte: Própria autora

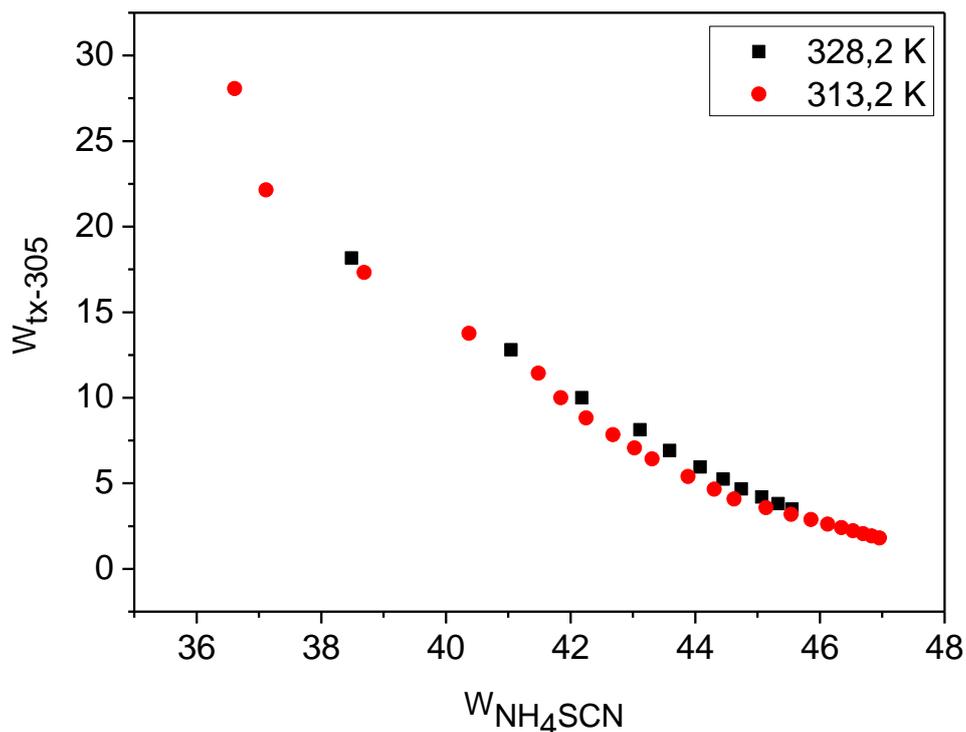


Figura 22: Curvas de titulação turbidimétrica de SABs formados por TX-305 + NH₄SCN + água, em diferentes temperaturas.

Fonte: Própria autora

De forma geral, o aumento da temperatura promoveu um aumento da região bifásica do SAB, mas a magnitude desse efeito foi diferente para cada SAB avaliado, sendo mais pronunciada nos SAB formado por TX-165 + NaSCN + água. Essa tendência é atribuída à influência da temperatura sobre o balanço das interações intermoleculares que determinam a hidratação dos monômeros de surfactante, especialmente devido ao efeito que o aumento da temperatura tem sobre o desfavorecimento da formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e unidades de óxido de etileno da cauda hidrofílica do surfactante [81]. Esse desfavorecimento da formação dessas interações leva a um aumento do caráter hidrofóbico do surfactante, que resulta no aumento da região bifásica. Os efeitos menos pronunciados do aumento da temperatura sobre o aumento da região bifásica são observados para os SABs formados com os sais KSCN e NH₄SCN mostrando que esses sais interagem de formas diferentes com as moléculas de água e que essas interações são diferentemente afetadas pelo aumento da temperatura [19], sendo possível sugerir que as interações água-sal são desfavorecidas pelo aumento da

temperatura na ordem água-NaSCN < água-KSCN < água-NH₄SCN. Além disso, os valores de $\Delta_{hyd}G$ para os respectivos cátions dos sais investigados neste trabalho aumentam (tornam-se menos negativos) na mesma ordem, isto é, Na⁺ < K⁺ < NH₄⁺, o que sugere uma correlação entre o valor de $\Delta_{hyd}G$ e a magnitude do efeito da variação de temperatura sobre as interações água-sal [19].

Além de influenciar no tamanho da região bifásica, a mudança de temperatura afeta a composição relativa dos componentes nas fases do SAB, o que pode ser observado a partir do efeito da temperatura sobre os valores de ILA. As Tabelas 8-11 apresentam os dados de ILA para todas as linhas de amarração dos SABs investigados.

Tabela 8: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R²) para SABs formados por TX-305 + KSCN + água, em diferentes temperaturas.

| CLA / % (mm) | R ² * | ILA |
|--------------|------------------|-------|
| | 298,2 K | |
| 46,85 | 0,991 | -2,53 |
| 52,39 | 0,997 | -2,37 |
| 55,97 | 0,999 | -2,38 |
| | 313,2 K | |
| 39,28 | 0,999 | -3,21 |
| 44,64 | 0,999 | -2,83 |
| 47,28 | 0,996 | -2,57 |
| 51,20 | 0,994 | -2,47 |
| | 328,2 K | |
| 30,43 | 0,991 | -3,31 |
| 36,47 | 0,997 | -2,82 |
| 42,75 | 0,999 | -2,79 |
| 47,95 | 0,999 | -2,70 |

* R² é o coeficiente de determinação da regressão linear dos dados de composição global e composição das fases em equilíbrio.

Tabela 9: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-165 + NaSCN + água, em diferentes temperaturas.

| CLA / % (m/m) | R^2 * | ILA |
|---------------|---------|-------|
| | 313,2 K | |
| 33,39 | 0,999 | -2,97 |
| 45,15 | 0,998 | -2,70 |
| 49,32 | 0,998 | -2,61 |
| | 328,2 K | |
| 34,08 | 0,999 | -2,40 |
| 40,37 | 0,999 | -2,31 |
| 46,20 | 0,998 | -2,28 |
| 48,55 | 0,999 | -2,10 |

* R^2 é o coeficiente de determinação da regressão linear dos dados de composição global e composição das fases em equilíbrio.

Tabela 10: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-305 + NaSCN + água, em diferentes temperaturas.

| CLA / % (m/m) | R^2 * | ILA |
|---------------|---------|-------|
| | 313,2 K | |
| 26,89 | 0,997 | -3,04 |
| 30,27 | 0,996 | -3,00 |
| | 328,2 K | |
| 25,02 | 0,996 | -3,04 |
| 33,36 | 0,995 | -2,94 |
| 40,12 | 0,997 | -3,01 |

* R^2 é o coeficiente de determinação da regressão linear dos dados de composição global e composição das fases em equilíbrio.

Tabela 11: Inclinações das linhas de amarração (ILA) e coeficientes de determinação (R^2) para SABs formados por TX-305 + NH_4SCN + água, em diferentes temperaturas.

| CLA / % (mm) | R^2 * | ILA |
|--------------|---------|-------|
| | 313,2 K | |
| 34,94 | 0,999 | -2,89 |
| 37,91 | 0,999 | -2,69 |
| 40,39 | 0,999 | -2,64 |
| 41,59 | 0,992 | -2,41 |
| | 328,2 K | |
| 27,83 | 0,999 | -2,54 |
| 32,11 | 0,999 | -2,60 |
| 34,06 | 0,999 | -2,46 |
| 37,26 | 0,999 | -2,41 |

* R^2 é o coeficiente de determinação da regressão linear dos dados de composição global e composição das fases em equilíbrio.

De forma geral, o aumento do CLA levou a uma diminuição do módulo dos valores de ILA, indicando que as linhas de amarração não são paralelas. Esse resultado foi diferente apenas para o SABs formados por TX-305 + NaSCN + água, para os quais os valores de ILA foram independentes do CLA e da temperatura do sistema. Além disso, o aumento da temperatura afetou pouco a inclinação das linhas de amarração.

5.3. Efeito do surfactante

É previsto que a hidrofobicidade do surfactante pode influenciar no processo de segregação de fase em SABs formados por esta classe de composto, o que é comumente associado ao efeito da temperatura sobre o caráter hidrofóbico do surfactante. No caso de surfactantes da família triton X esse efeito não pode ser analisado individualmente, pois os surfactantes triton X ao variarem seu EHL também variam sua massa molar, que é um parâmetro que também pode influenciar no tamanho da região bifásica do SAB [82]. Entretanto, a comparação das regiões bifásicas dos SABs formados por TX-165 e TX-305 pode fornecer informações importantes sobre o efeito da mudança das propriedades do surfactante nas propriedades dos SABs investigados.

A Figura 23 mostra o efeito da mudança do surfactante sobre o tamanho da região bifásica dos SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + NaSCN + água, à 313,2 K. As concentrações do surfactante (C_{TX}) e do sal (C_s) são expressas em mol.kg^{-1} uma

vez que os surfactantes possuem massas molares distintas. Como pode ser observado, o surfactante TX-305 foi mais eficiente para induzir a separação de fases que o surfactante TX-165, sendo este último o surfactante com menor EHL e com a menor massa molar. Este resultado foi o mesmo para a temperatura de 328,2 K (ANEXO B).

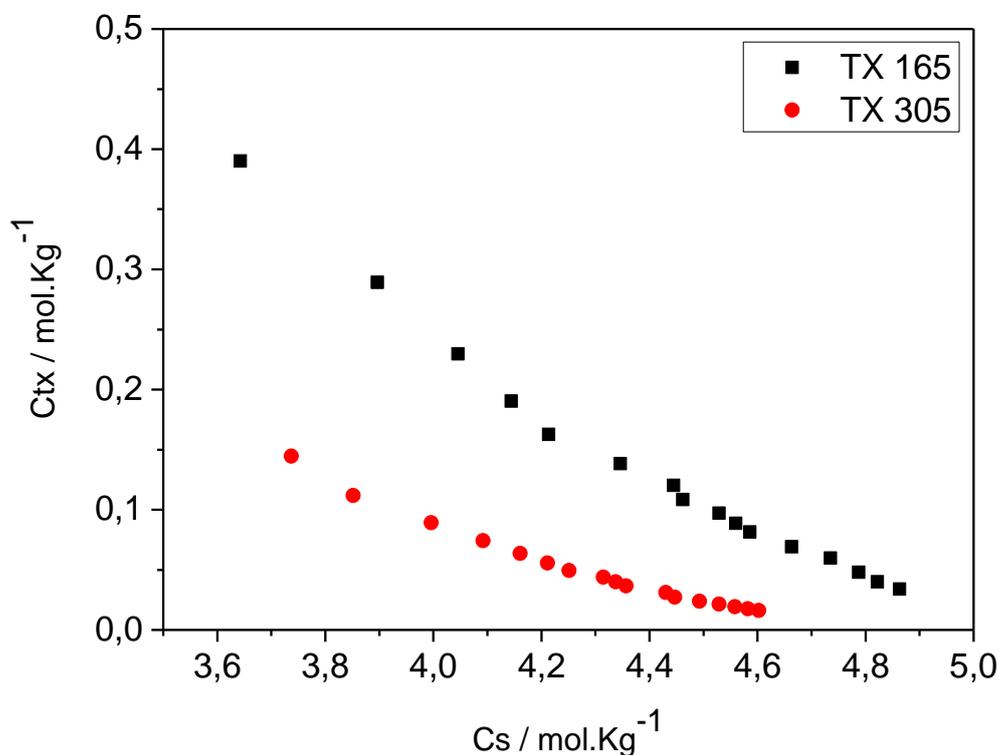


Figura 23: Efeito do surfactante sobre o tamanho da região bifásica de SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + NaSCN + água, à 313,2 K.

Fonte: Própria autora

De forma geral, um aumento do EHL do surfactante, que está associado à diminuição de sua hidrofobicidade, tende a promover uma diminuição da região bifásica do SAB [83]. Contudo, isso implicaria que o SAB formado por TX-305 deveria apresentar uma menor região bifásica que o SAB formado por TX-165 e não é esse o efeito observado. Portanto, de fato esse parâmetro não deve ser utilizado de forma isolada para prever o efeito da mudança do surfactante sobre o tamanho da região bifásica de SABs baseados em surfatantes da família triton X. O aumento de EHL do surfactante quando TX-165 é substituído por TX-305 é balanceado por um aumento de massa molar advindo da maior cadeia de poli (óxido de etileno) do TX-305, sendo reconhecido que um aumento na massa molar de um dos componentes do SAB tende a promover um

aumento de sua região bifásica [82]. Assim, o efeito do aumento de tamanho da região bifásica verificado ao substituir o TX-165 por TX-305 é resultado do balanço de dois fatores, diminuição de hidrofobicidade e aumento de massa molar, em que o efeito do aumento de massa molar domina o efeito de diminuição da hidrofobicidade.

5.4. Efeito do cátion

Desde que SABs formados por TX-305 foram obtidos em combinação com os três sais de tiocianato distintos utilizados nesse trabalho, é possível avaliar o efeito da mudança do cátion constituinte do sal sobre o processo de separação de fases. Esse efeito foi avaliado comparando-se as curvas turbidimétricas obtidas para os SABs formados por TX-305 + sal (KSCN, NaSCN e NH₄SCN) + água, na temperatura de 313,2 K, conforme mostrado na Figura 24. As concentrações de TX-305 (C_{TX}) e sal (C_{sal}) são expressas em mol/Kg, pois os sais apresentam massas molares distintas.

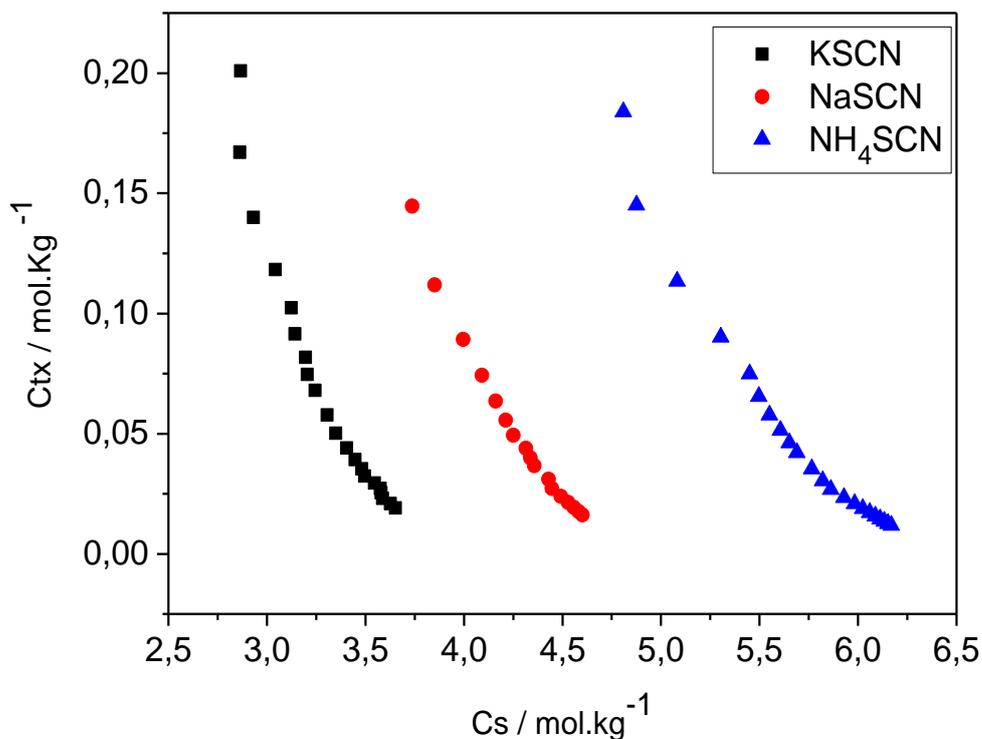


Figura 24: Efeito do cátion do sal sobre o tamanho da região bifásica de SABs formados por TX-305 + sal de tiocianato + água, a 313,2 K.

Fonte: Própria autora

Como pode ser observado na Figura 24, houve uma mudança na posição da linha binodal em função da troca do cátion formador do SAB. O sistema formado pelo cátion K^+ apresentou maior região bifásica comparada ao sistema formado pelo cátion Na^+ , que por sua vez apresentou maior região bifásica que o sistema formado pelo cátion NH_4^+ . Ou seja, na presença do sal tiocianato de potássio foram necessárias menores composições globais para a formação de um SAB. Esses resultados foram similares nas demais temperaturas de estudo e o mesmo efeito foi reportado por Figueiredo e colaboradores no estudo de SABs formados por triton X-100 e os mesmos sais de tiocianato [19], sendo o resultado discutido conforme análise descrita a seguir: as capacidades *salting-out* e *salting-in* de um íon estão usualmente relacionadas com suas energias livres de Gibbs de hidratação ($\Delta_{hyd}G$). Energias livres de Gibbs de hidratação mais negativas são usualmente relacionadas com íons que são mais favoravelmente hidratados e que, portanto, tendem a favorecer a ocorrência do efeito *salting-out*. Em contrapartida, energias livres de Gibbs de hidratação menos negativas estão relacionadas a íons que tendem a favorecer a ocorrência do efeito *salting-in* [84], [85]. Ao comparar os valores de $\Delta_{hyd}G$ dos três cátions utilizados nos SABs estudados nesse trabalho, tem-se que o cátion Na^+ ($\Delta_{hyd}G = -365$ kJ/mol) apresenta uma energia livre de Gibbs de hidratação mais negativa comparado aos cátions K^+ ($\Delta_{hyd}G = -295$ kJ/mol) e NH_4^+ ($\Delta_{hyd}G = -285$ kJ/mol) [86], de modo que não é verificado em nossos resultados uma relação de maior região bifásica associada a íons com energias livres de Gibbs de hidratação mais negativas. Isso indica que o processo de segregação de fases nos sistemas formados por surfactante e sal de tiocianato não é determinado apenas pela formação de complexos de hidratação entre os cátions dos sais e as moléculas de água, mas pode haver uma contribuição de outras interações específicas no sistema, sendo sugerido, por exemplo, uma contribuição de interações entre os cátions e os átomos oxigênicos das unidades de óxido de etileno na cadeia hidrofílica do surfactante.

5.4.1. Uma discussão baseada no efeito Hofmeister

A adição de um eletrólito em uma solução aquosa contendo surfactante não iônico triton X resulta em interações intermoleculares com a água que podem afetar as interações do tipo ligação de hidrogênio que ocorre entre as unidades de óxido de etileno da região hidrofílica do surfactante e a água. Dessa forma, as moléculas de água podem vir a

interagir mais favoravelmente com os íons do eletrólito, levando a uma solvatação preferencial deles e afetando a solvatação das moléculas de surfactante [87]. Esse fenômeno varia para cada tipo de sal e pode resultar em uma diminuição da solubilidade do surfactante na água (efeito *salting-out*), induzindo a separação de fases para formação de SABs, como verificado para os sistemas formados por surfactantes da família triton X e sais de tiocianato. Tal discussão é baseada no efeito Hofmeister, que algumas vezes é utilizado na predição da habilidade de certos eletrólitos para induzirem processos de separação de fase em sistemas com polímeros ou surfactantes.

Dos estudos de Hofmeister, que avaliou sistematicamente o efeito de diferentes eletrólitos sobre as propriedades de proteínas, surgiu a teoria de que a presença de íons altera a estrutura natural das ligações de hidrogênio na água, afetando a estabilidade de proteínas em solução. Isso decorreria da forma como as moléculas de água se estruturam ao redor dos íons, sendo dois os efeitos mais comuns que a presença destes pode ter sobre a estruturação da rede tridimensional da água. Tais efeitos levam os íons a serem classificados como íons cosmotrópicos ou íons caotrópicos. Os íons chamados de cosmotrópicos são fortemente hidratados e aumentam a estrutura da água e tendem a promover o efeito *salting-out*. Por outro lado, os íons caotrópicos são fracamente hidratados e diminuem a estrutura da água, tendendo a promover o efeito *salting-in* [88].

A Figura 25 apresenta uma série de cátions e ânions, ordenada segundo sua capacidade de aumentar a estrutura da água (íons mais à esquerda da série) ou diminuir a estrutura da água (íons mais à direita da série). A sequência dos íons da série de Hofmeister apresentada na Figura 25 não é fixa, já que depende do sistema em estudo. Alguns íons podem mudar a sua posição na série ou até mesmo invertê-la [88].

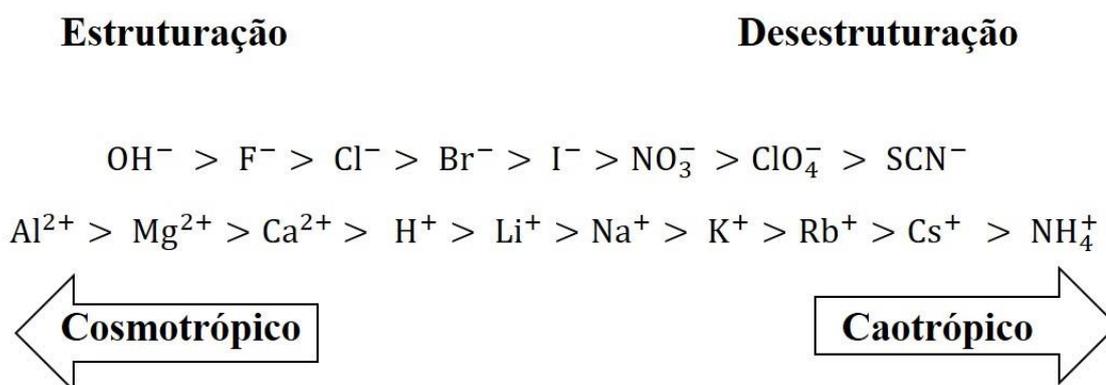


Figura 25: Série de Hofmeister.

Fonte: Adaptado de Okur et. al (2017), [89]

Os cátions Na^+ e K^+ estão no meio da série de Hofmeister, com o cátion K^+ mais à direita da série e, portanto, com maior caráter caotrópico que o Na^+ . O cátion NH_4^+ , por sua vez, está na extrema direita da série, sendo previsto como o mais caotrópico entre os cátions avaliados. Por essa lógica, o NH_4^+ seria mais fracamente hidratado e promoveria uma maior desestruturação da rede tridimensional da água, promovendo o efeito *salting-in* ou um menor efeito *salting-out*. Ou seja, o cátion NH_4^+ seria o mais propenso a desfavorecer o processo de separação de fase em sistemas com surfactante triton X, o que está em acordo com os resultados encontrados nesse trabalho, como observado pelas maiores quantidades de eletrólito NH_4SCN necessárias para induzir o processo de separação de fases quando comparado aos demais sais (Figura 24).

Essa discussão com base no efeito Hofmeister concorda em parte com a lógica da discussão envolvendo as energias livres de hidratação dos cátions (seção 5.4), em que também pode ser previsto uma maior região bifásica para o SAB formado com NH_4SCN , desde que o cátion NH_4^+ possui menor $\Delta_{hyd}G$. Apesar disso, cabe destacar que o $\Delta_{hyd}G$ para o NH_4^+ não se diferencia tanto do valor de $\Delta_{hyd}G$ para o cátion K^+ e este último possui uma região bifásica bem maior que o primeiro. Além disso, tanto pela lógica do efeito Hofmeister, quanto pela lógica da magnitude dos valores de $\Delta_{hyd}G$, poderia ser esperado que o cátion Na^+ seria aquele que promoveria a maior região bifásica, confirmando que a compreensão do resultado obtido passa por uma análise mais complexa que pode envolver interações intermoleculares específicas no sistema.

Em termos da discussão acima, análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H em soluções de triton X e sal de tiocianato foram realizadas com o intuito de monitorar como os diferentes sais estudados alteram o ambiente químico da água e dos grupos das moléculas de TX-305, visando compreender alguns aspectos interacionais que permitam entender com mais detalhes o processo de separação de fases nos sistemas estudados.

5.4.2. Análises de RMN de ^1H em soluções de TX-305 e sal de tiocianato

A Figura 26 apresenta o espectro de RMN de ^1H para uma solução de TX-305 5% m/m em água (90% H_2O e 10% D_2O), com as respectivas atribuições dos picos identificadas na estrutura molecular do surfactante.

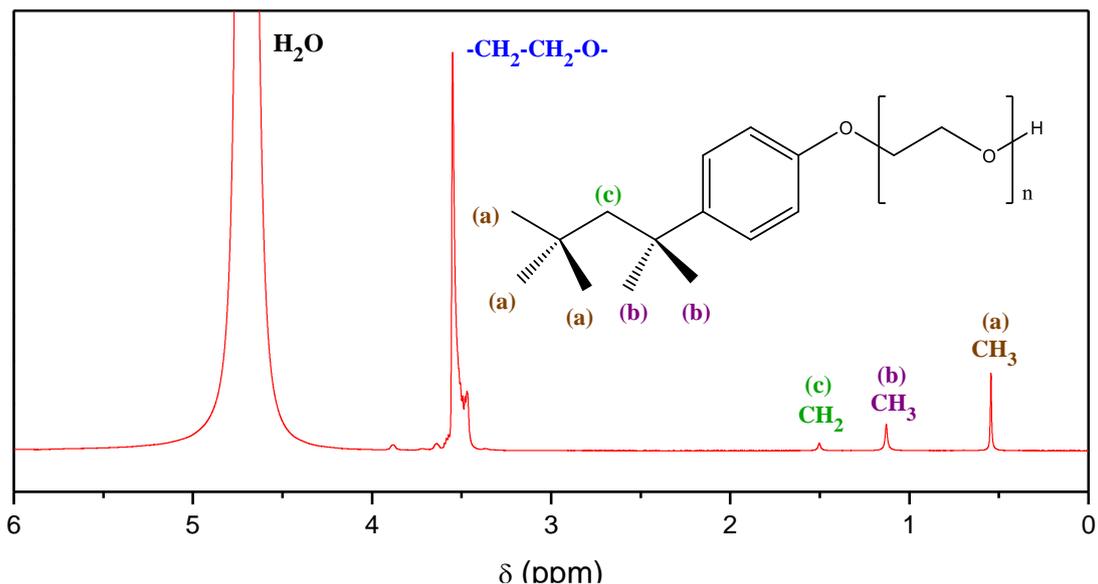
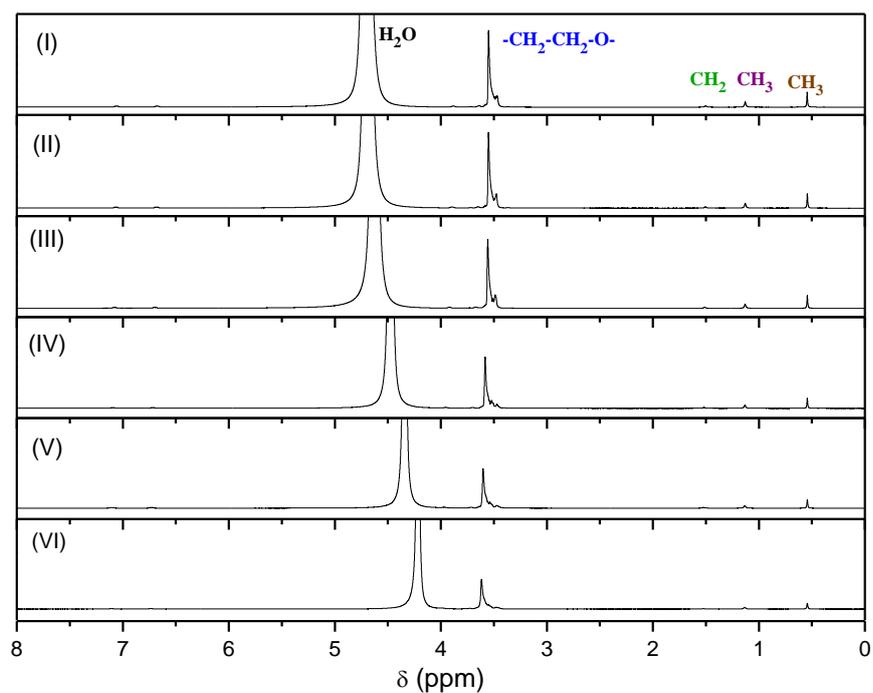


Figura 26: Espectro de RMN de ^1H obtido para uma solução de TX-305 5% m/m, à 296,00 K.

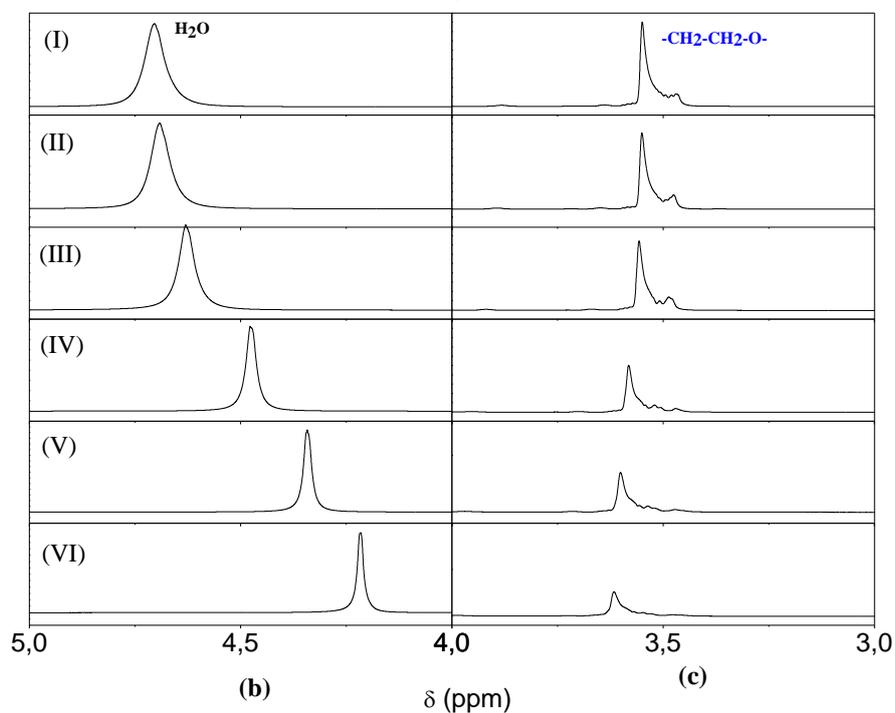
Fonte: Própria autora.

Na figura, os sinais do espectro foram ampliados de maneira a proporcionar que os sinais dos grupos alquílicos e do CH_2 das unidades de óxido de etileno pudessem ser mais bem visualizados. Como consequência, o intenso sinal do pico dos prótons da água ficou cortado. Os sinais dos grupos CH_3 (a), CH_3 (b) e CH_2 (c), referentes aos sinais dos prótons localizados na cauda hidrofóbica do surfactante, aparecem em valores de deslocamento químico (δ) menor, sendo estes grupos os mais “privados” de interações com as moléculas de água, visto que esses grupos devem compor o núcleo hidrofóbico de agregados em solução, visto que a concentração de TX-305 na solução está muito acima de sua CMC. Os sinais dos grupos CH_2 das unidades de óxido de etileno, por sua vez, localizam-se em valores de δ maiores e tais grupos são os que possuem maior interação com as moléculas de água.

Na Figura 27a são apresentados os espectros de RMN de ^1H de soluções de TX-305 5% m/m em água (90% H_2O e 10% D_2O) na presença de diferentes concentrações de KSCN. As Figuras 27b e 27c destacam o efeito da concentração do eletrólito sobre as características dos sinais dos prótons da água e dos prótons dos grupos CH_2 das unidades de óxido de etileno, respectivamente. Os valores de deslocamentos químicos para os diferentes conjuntos de prótons obtidos a partir dos espectros da Figura 27a são apresentados na Tabela 12.



(a)



(b)

(c)

Figura 27: (a) Espectros de RMN de ^1H para diferentes sistemas monofásicos formados por TX 305 + KSCN + água, à 296,00 K. (I) 5% TX-305 e 0% KSCN; (II) 5% TX-305 e 1% KSCN; (III) 5% TX-305 e 5% KSCN; (IV) 5% TX-305 e 15% KSCN; (V) 5% TX-305 e 25% KSCN; (VI) 5% TX-305 e 35% KSCN (Porcentagens referem-se à fração mássica percentual dos componentes na solução). (b) Ampliação dos sinais referentes aos prótons da água. (c) Ampliação dos sinais referentes aos prótons dos grupos óxidos de etileno.

Fonte: Própria autora.

Tabela 12: Valores de deslocamentos químicos dos diferentes conjuntos de prótons do TX-305 e dos prótons da água, obtidos para diferentes sistemas monofásicos contendo TX-305 e KSCN.

| Sistema | w _i / % m/m | | ¹ H δ | | | | |
|---------|------------------------|-------|---------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------|
| | WTX | WKSCN | CH ₃ (a) | CH ₃ (b) | -CH ₂ - (c) | -CH ₂ -CH ₂ -O | H ₂ O |
| 1 | 5,03 | 0,00 | 0,5430 | 1,1289 | 1,5026 | 3,5500 | 4,7040 |
| 2 | 4,99 | 1,04 | 0,5430 | 1,1290 | 1,5046 | 3,5510 | 4,6919 |
| 3 | 5,01 | 5,00 | 0,5430 | 1,1300 | 1,5100 | 3,5570 | 4,6304 |
| 4 | 4,92 | 15,77 | 0,5430 | 1,1320 | 1,5180 | 3,5820 | 4,4763 |
| 5 | 4,99 | 25,18 | 0,5430 | 1,3300 | 1,5210 | 3,6020 | 4,2430 |
| 6 | 5,02 | 34,11 | 0,5430 | 1,1340 | 1,5240 | 3,6170 | 4,2160 |

Como pode ser observado, à medida que a concentração de KSCN aumentou, ocorreu um deslocamento dos sinais da H₂O para menores valores de deslocamento químico (Figura 27b), enquanto os deslocamentos químicos associados aos sinais dos grupos -CH₂-CH₂-O- aumentaram, embora em uma extensão menor (Figura 27c). Em relação aos prótons dos grupos alquílicos da cadeia hidrofóbica do surfactante, a presença do sal praticamente não alterou os deslocamentos químicos associados a esses (Tabela 12). Tais resultados indicam que a presença do sal deixa os núcleos dos prótons do solvente mais blindados, enquanto os prótons localizados na cauda hidrofílica do surfactante tornam-se mais desblindados. O fato de os prótons alquílicos terem seu ambiente químico pouco afetado pela presença do sal é compatível com o fato de esses prótons se encontrarem no núcleo hidrofóbico de agregados de surfactante (forma predominante em que o surfactante se encontra no sistema, na concentração estudada que está muito acima de sua CMC), restritos de uma interação direta com o solvente. Esse mesmo comportamento foi observado para os sistemas formados por TX-305 + NaSCN + água (ANEXO C) e para os sistemas formados por TX-305 + NH₄SCN + água (ANEXO D).

O efeito de eletrólitos sobre o deslocamento químico dos prótons da água foi estudado por Malinowski e Knapp [90] visando a relacionar esse parâmetro com o número de hidratação de cátions como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, entre outros. Segundo Jora e colaboradores [91] e Oka e colaboradores [92], a presença dos cátions leva à formação de complexos entre eles e as moléculas de água, via pares de elétrons livres sobre os átomos de oxigênio, alterando dessa forma a rede de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Mas a formação desses complexos promoveria uma diminuição da densidade

eletrônica dos prótons da água, tornando-os mais desblindados, o que deslocaria os sinais referentes a eles para regiões de maiores valores de deslocamento químico, o que não é verificado. Assim, o efeito observado, de deslocamento do sinal dos prótons da água para regiões de menores valores de deslocamentos químicos em concentrações crescentes dos sais de tiocianato, deve ser associado principalmente ao efeito do ânion tiocianato que deve induzir um aumento de blindagem dos prótons da água, combinado com uma alteração da estrutura da água que também possa favorecer uma maior blindagem dos prótons da água.

Com o intuito de melhor avaliar esse efeito, para cada concentração de sal determinou-se a diferença entre os deslocamentos químicos obtidos na presença e ausência do sal, para os prótons da água e das unidades de óxido de etileno do TX-305, definindo-se o parâmetro $\Delta\delta$, conforme Equação 13.

$$\Delta\delta = \delta_{\text{H}}^1 - \delta_{\text{H}}^2 \quad \text{Equação 13}$$

em que δ_{H}^1 e δ_{H}^2 são os deslocamentos químicos associado a um dado conjunto de prótons equivalentes, na presença e na ausência de sal, respectivamente.

A Figura 28 apresenta como o parâmetro $\Delta\delta$ varia em função da concentração de KSCN, NaSCN ou NH₄SCN (em mol.kg⁻¹) para os prótons da água e para os prótons das cadeias de óxido de etileno da molécula de TX-305.

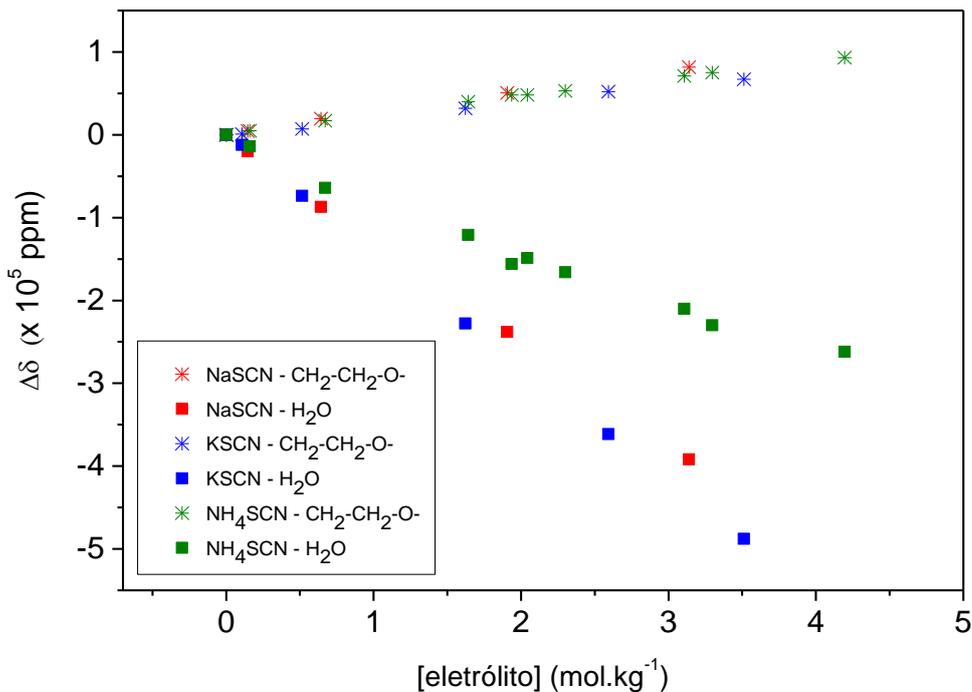


Figura 28: Variação de deslocamento químico ($\Delta\delta$), em ppm, versus concentração de eletrólito, em mol.Kg⁻¹, para os prótons da água e dos grupos óxido de etileno do TX-305, em sistemas monofásicos formados por TX-305 + eletrólito (KSCN, NaSCN ou NH₄SCN) + água (10% D₂O / 90% H₂O), à 296,00 K.

Fonte: Própria autora

Como pode ser observado na Figura 28, o parâmetro $\Delta\delta$ varia linearmente com a concentração de eletrólito no sistema, para os dois conjuntos de prótons avaliados e para todos os eletrólitos investigados. Para avaliar melhor essa dependência, os parâmetros das regressões lineares para as diferentes curvas da Figura 28 foram obtidos e são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros de regressão linear para os dados de $\Delta\delta$ versus concentração de eletrólito, referentes aos prótons da água e dos grupos de óxidos de etileno do TX-305, em sistemas monofásicos formados por TX-305 + sal (KSCN, NaSCN ou NH₄SCN) + água (10% D₂O / 90% H₂O), à 296,00 K.

| Parâmetro* | KSCN | | NaSCN | | NH ₄ SCN | |
|----------------|------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| | H ₂ O | -CH ₂ -CH ₂ -O | H ₂ O | -CH ₂ -CH ₂ -O | H ₂ O | -CH ₂ -CH ₂ -O |
| a | -139,3 | 19,77 | -124,1 | 25,77 | -63,73 | 22,16 |
| b | 0,1284 | -1,014 | -2,635 | 1,218 | -13,87 | 2,114 |
| R ² | 0,9999 | 0,9964 | 0,9996 | 0,9985 | 0,9813 | 0,9972 |

* Equação de ajuste do tipo $\Delta\delta = a \cdot [\text{eletrólito}] + b$. Regressões lineares foram realizadas usando o software ORIGIN9®

Para todas as curvas da obtiveram-se boas correlações lineares, com valores de R^2 superiores a 0,9813. Mas embora uma tendência linear seja sempre observada, ao contrário da tendência de diminuição dos valores de $\Delta\delta$ dos prótons da água à medida que a concentração de eletrólito aumenta, para os prótons das unidades de óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O) há um aumento de $\Delta\delta$ quando a concentração de sal aumenta, em acordo com o discutido a partir da Figura 28. Além disso, o módulo da taxa de variação de $\Delta\delta$ com a concentração de eletrólito para os prótons da água dependeu do cátion formador do sal de acordo com a ordem: KSCN > NaSCN > NH₄SCN; para os prótons das unidades de óxido de etileno, essa taxa de variação dependeu pouco da concentração de eletrólito.

Para os prótons CH₂ dos segmentos de óxido de etileno, a dependência dos valores de δ em relação à concentração de sal não é direta como no caso dos prótons da água. Estudos reportados na literatura mostram que para oligômeros de óxido de etileno contendo de seis a treze unidades repetitivas, a simples mudança do regime de hidratação leva a uma considerável variação nos valores de δ dos prótons das unidades de óxido de etileno [93]. Neste estudo de Jora e colaboradores [93], os autores mostraram que quando há um excesso de moléculas de água por unidade de óxido de etileno, os valores de δ (-CH₂-CH₂-O) diminuem muito pouco (aproximadamente de 3,74 para 3,72 ppm) até alcançar uma proporção de aproximadamente três moléculas de água por unidade de óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O). Para proporções mais baixas, os valores de δ (-CH₂-CH₂-O) apresentam um intenso aumento com a diminuição da quantidade de moléculas de água, sendo este efeito atribuído às mudanças conformacionais na cadeia de óxido de etileno devido à desidratação de segmentos de óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O) e a ruptura das ligações de hidrogênio envolvidas entre as moléculas de água e os oxigênios destes segmentos. Como consequência, os segmentos de óxido de etileno alteram sua conformação, possivelmente gerando estruturas mais helicoidais quando menos hidratados. Neste contexto, a tendência de aumento dos valores de δ para os prótons das unidades de óxido de etileno com o aumento da concentração dos eletrólitos é compatível com a hipótese de que o processo de separação de fase nos SABs em estudo é induzido por uma desidratação das moléculas do surfactante. Entretanto, o fato de não haver uma dependência desse efeito com o cátion formador do sal não permite correlacionar as capacidades relativas de indução de separação de fase dos cátions estudados com sua capacidade de desidratar as moléculas de TX-305 (série Hofmeister), devendo haver outro aspecto interacional mais relevante determinando o comportamento observado na Figura 24 (seção 5.4).

Em relação aos prótons da água, observa-se que o módulo da taxa de variação de $\Delta\delta$ com a concentração de eletrólito diminui na mesma ordem da capacidade de indução de separação de fase dos sais de tiocianato. Em particular, o efeito sobre os valores de $\Delta\delta$ para os prótons da água quando o cátion do sal foi o NH_4^+ foi bem menor em relação ao efeito dos cátions K^+ e Na^+ . Esse não seria o resultado esperado se a hipótese levantada anteriormente, de que a formação de complexos entre a água e o cátion leva a um aumento dos valores de deslocamento químico dos prótons da água, estiver correta. Isto porque é esperado haver um menor número de moléculas de água envolvidas na camada de solvatação do cátion NH_4^+ quando comparado aos cátions K^+ e Na^+ [86], o que levaria a um menor efeito de desblindagem dos prótons da água promovido pelo cátion NH_4^+ em comparação aos cátions K^+ e Na^+ . Assim, pelas hipóteses aqui levantadas, é possível que o efeito dos cátions não possa ser comparado diretamente e o comportamento observado na tendência de separação de fase deve estar mais associado a um efeito combinado do cátion e do ânion, o que não é possível avaliar a partir de nossos resultados. Entretanto, há uma evidência clara de que o ambiente químico dos prótons da água é menos afetado quando o cátion do sal é o NH_4^+ , o que pode ser associado com uma menor mudança na estrutura da água e, conseqüentemente, a uma menor perda entrópica que contribui para o processo de separação de fase.

Com base nas discussões acima, pode-se propor que a capacidade relativa dos cátions avaliados em promover a separação de fases em SABs formados por sais de tiocianato e surfactante triton X não apresenta uma relação direta com a capacidade relativa desses cátions para desidratar as cadeias hidrofílicas do surfactante conforme discutido no início dessa seção. Além disso, pode-se inferir que a capacidade relativa de indução de fase pode estar associada a um efeito combinado do cátion com o ânion SCN^- sobre a estrutura da água, em que a combinação do cátion NH_4^+ com o ânion SCN^- é a mais eficiente para diminuir a contribuição entrópica que leva o sistema a se separar em duas fases.

A adição dos sais de tiocianato em solução de TX-305, além de alterar o ambiente químico dos prótons da água e as conformações dos segmentos de óxido de etileno das moléculas de surfactante, deve induzir alterações dinâmicas nas cadeias de óxido de etileno do surfactante TX-305. Para avaliar esse efeito, gráficos da dependência da

largura à meia-altura ($\Delta\nu_{1/2}$) dos prótons dos grupos de óxido de etileno e dos prótons alquílicos $-\text{CH}_2-$ do triton X-305 foram obtidos e são apresentados na Figura 29.

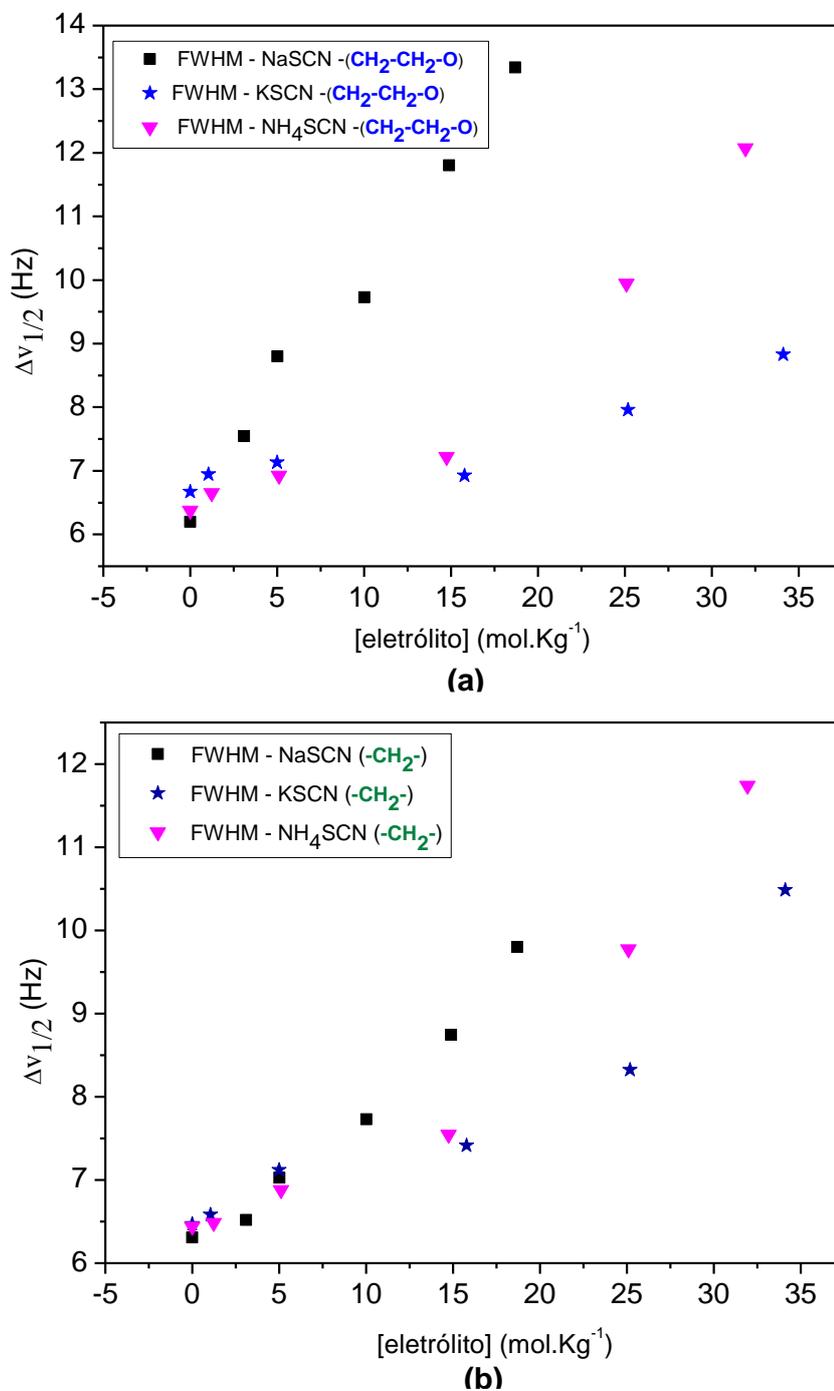


Figura 29: Gráficos de largura à meia altura ($\Delta\nu_{1/2}$) em função da concentração de eletrólitos, em mol.Kg⁻¹, para os (a) prótons dos grupos de óxidos de etileno do TX-305 e (b) dos prótons dos grupos alquílicos $-\text{CH}_2-$ em sistemas formados por TX-305 + sal (KSCN, NaSCN ou NH₄SCN) + água (10% D₂O / 90% H₂O), à 296,00 K.

Fonte: Própria autora

O aumento da concentração de eletrólito leva ao aumento dos valores de $\Delta v_{1/2}$, indicando uma diminuição de mobilidade tanto dos grupos alquílicos $-\text{CH}_2-$ quanto dos segmentos de óxido de etileno que compõem a porção hidrofílica. Para estes últimos prótons, a diminuição de mobilidade é mais intensa para o eletrólito NaSCN com um aumento praticamente linear de $\Delta v_{1/2}$ com o aumento da concentração do sal. Este aumento de $\Delta v_{1/2}$ sugere um aumento de viscosidade do meio com a presença dos eletrólitos e uma restrição de mobilidade dos segmentos de óxido de etileno. Este aumento linear e monotônico observado para o eletrólito NaSCN indica que em toda a faixa de concentração investigada a redução de mobilidade parece ser de fato o principal fenômeno responsável pelos aumentos de $\Delta v_{1/2}$. Já na presença dos eletrólitos NH_4SCN e KSCN , tanto para os prótons dos grupos óxido de etileno quanto para os prótons alquílicos $-\text{CH}_2-$, nota-se que a taxa de aumento dos valores de $\Delta v_{1/2}$ com a concentração dos eletrólitos diminui entre ~ 5 a $15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ e este comportamento não monotônico indica que pode haver mais de um fenômeno afetando a dinâmica das moléculas de TX-305 na presença dos eletrólitos KSCN e NH_4SCN . De fato, o ânion tiocianato é um dos mais caotrópicos na série Hoffmeister e a sequência crescente de caotropicidade é $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ [94]. Assim, na faixa de ~ 5 – $15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, pode estar associada à ruptura da rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água que poderia impactar a estrutura e tamanhos de agregados de TX-305. Portanto, para o eletrólito NaSCN (para o qual Na^+ está na fronteira entre caotrópico e cosmotrópico) o efeito predominante é o de aumento da viscosidade e redução da mobilidade dos agregados como um todo e das cadeias hidrofílicas de óxido de etileno [95].

5.5. Formação de “gel” em sistemas de triton X + NaSCN + água

No estudo do comportamento de fase dos sistemas formados por triton X (TX-305 ou TX-165) + NaSCN + água, foi possível observar uma faixa de composições globais dentro da região bifásica do diagrama na qual o sistema não apresentava duas fases líquidas límpidas, mas sim uma fase líquida transparente em equilíbrio com uma fase esbranquiçada, com aspecto gelatinoso. A formação de uma fase com essa característica foi favorecida por composições globais mais elevadas de sal e surfactante, por temperaturas mais baixas e pela presença do surfatante com o maior equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL). Essa região foi delimitada para o sistema formado por TX-305 + NaSCN + água à 313,2 e a 328,2 K conforme apresentado nas Figuras 30a e 30b,

respectivamente. Imagens ilustrando o aspecto visual de sistemas na região de duas fases lípidas e na região contendo uma fase “gelatinosa” em equilíbrio com uma fase límpida são apresentadas nas Figuras 30c-e.

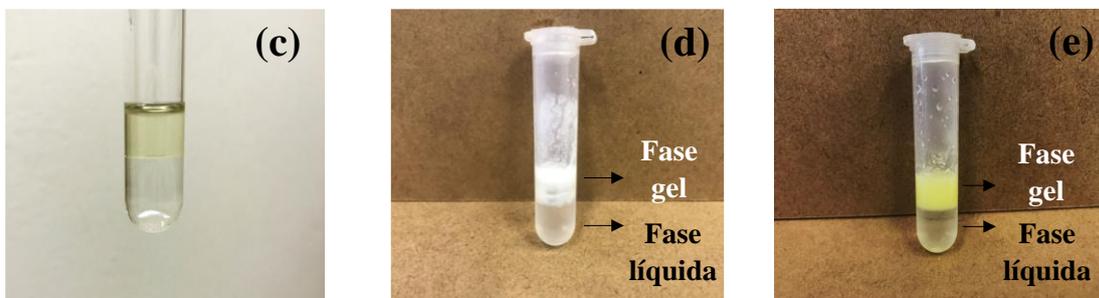
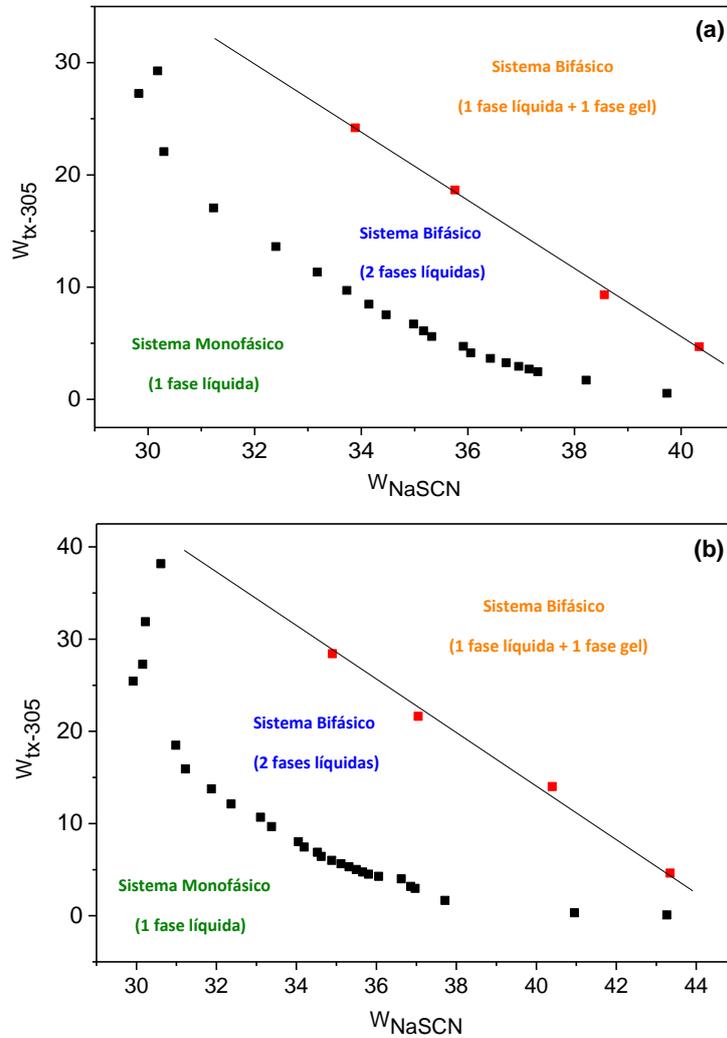


Figura 30: (a) e (b) Diagrama de fase para o SAB formado por TX-305 + NaSCN + água, à 313,2 e 328,2 K, respectivamente, destacando a região de formação de sistemas compostos de uma fase líquida em equilíbrio com uma fase gel. (c) SAB formado por TX-165 + NaSCN + água com duas fases macroscópicas líquidas límpidas em equilíbrio, à 328,2 K. (d) SAB formados por TX-305 + NaSCN + água com uma fase líquida límpida em equilíbrio com uma fase gel à 328,2 K. (e) SAB formados por TX-165 + NaSCN + água com uma fase líquida límpida em equilíbrio com uma fase gel à 313,2 K.

Fonte: Própria autora

Esse comportamento apresentado na Figura 30 não foi reportado até o momento para nenhum outro sistema aquoso bifásico formado por um surfactante da família triton X e um eletrólito, sugerindo uma importante contribuição do sal tiocianato de sódio neste comportamento do sistema. Além disso, o fato de este comportamento ser verificado mais intensamente para o surfactante com maior EHL sugere que interações intermoleculares específicas envolvendo a região hidrofílica do surfactante devem estar associadas com o fenômeno observado.

6. Conclusão

Neste trabalho foram obtidos novos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas aquosos bifásicos formados por surfactantes não iônicos da família triton X (TX-165 e TX-305) e sais de tiocianato (NaSCN, KSCN e NH₄SCN), em diferentes temperaturas. Os SABs investigados apresentaram uma fase enriquecida em surfactante, a qual também apresentou elevada concentração de sal, e outra fase enriquecida em sal, mas pobre em surfactante. O comportamento de fase desses sistemas foi dependente da temperatura, do balanço entre a hidrofobicidade e a massa molar do surfactante, e do cátion formador do eletrólito.

Um aumento da região bifásica foi promovido pelo aumento da temperatura, sendo a magnitude desse efeito maior nos sistemas formados por NaSCN. O efeito da massa molar compensou o efeito da hidrofobicidade do surfactante para determinar o tamanho da região bifásica do SAB, sendo que sistemas formados com o surfactante TX-305 apresentaram maiores regiões bifásicas que aqueles formados com TX-165. Além disso, o tamanho da região bifásica aumentou na ordem em relação ao cátion formados do sal: $K^+ > Na^+ > NH_4^+$. A partir de resultados de RMN foi sugerido que a capacidade relativa desses cátions em promover a separação de fases não apresenta uma relação direta com a capacidade desses cátions para desidratar as cadeias hidrofílicas do surfactante. Além disso, pode-se inferir que a capacidade relativa de indução de fase pode estar associada ao efeito combinado do cátion com o ânion SCN⁻ que diminui a contribuição entrópica que leva o sistema a se separar em duas fases, sendo este efeito menos pronunciado com o cátion amônio. Por fim, os sistemas estudados apresentaram a característica de, para certas condições termodinâmicas, apresentar uma fase líquida em equilíbrio com uma fase gel, o que foi associado a aspectos interacionais envolvendo a cauda hidrofílica do surfactante.

Com base no estudo realizado nesse trabalho verifica-se que área de estudo visando à compreensão da formação de sistemas aquosos bifásicos demanda por pesquisas fundamentais que busquem estabelecer aspectos interacionais dos sistemas com os comportamentos de fases observados. Nesse sentido, esse trabalho trás avanços e perspectivas relevantes para estudos que visem à compreensão dos processos que regem a formação de SABs baseados em surfactantes não-iônicos.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Assis, R. C.; Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; Orlando, R. M.; Rodrigues, G. D. Application of aqueous two-phase system for selective extraction and clean-up of emerging contaminants from aqueous matrices. *Talanta*. **2021**, *223*, 121697.
- [2] Treybal, R. E. *Liquid extraction*, **1963**.
- [3] Gonçalves, D.; Teschke, M. E. E.; Koshima, C. C.; Gonçalves, C. B.; Oliveira, A. L.; Rodrigues, C. E. C. Fractionation of orange essential oil using liquid–liquid extraction: Equilibrium data for model and real systems at 298.2 K. *Fluid Phase Equilibria*. **2015**, *399*, 87-97.
- [4] Tahmasebizadeh, P.; Javanshir, S. Solvent Extraction of Zinc from a Bioleaching Solution by Modification of D2EHPA: Optimization and Thermodynamic Studies. *Journal of Mining and Environment*. **2021**, *12*, 253-269.
- [5] da Silva, L. H. M.; Loh, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova*. **2006**, *29*, 1345–1351.
- [6] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Daddoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. da Cruz. “Green chemistry” - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*. **2003**, *26*, 123-129.
- [7] Álvarez, M.S.; Monosco, F.; Rodríguez, A.; Sanromán, M.A.; Deive, F. J. Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2012**, *54*, 385 – 392.
- [8] Ng, H. S.; Wan, P. K.; Ng, T. C.; Lan, J. C. W. Primary purification of intracellular Halomonas salinae using ionic liquids-based aqueous biphasic system. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2020**, *130*, 200-204.
- [9] Capela, E. V.; Valente, A. I.; Nunes, J. C. F.; Magalhães, F. F.; Rodríguez, O.; Soto, A.; Freire, M. G.; Tavares, A. P. M. Insights into the separation of metals, dyes and pesticides using ionic liquid based aqueous biphasic systems. *Separation and Purification Technology*. **2020**, *248*, 117052.
- [10] Oke, E. A.; Ijardar, S. P. Insights into the separation of metals, dyes and pesticides using ionic liquid based aqueous biphasic systems. *Journal of Molecular Liquids*. **2021**, *334*, 116027.
- [11] Alencar, L. V. T. D.; Passos, L. M. S.; Martins, M. A. R.; Barreto, I. M. A.; Soares, C. M. F.; Lima, A. S.; Souza, R. L. Complete process for the selective recovery of textile dyes using aqueous two-phase system. *Separation and Purification Technology*. **2020**,

253, 117502.

[12] Silva, K. da Cruz, Abreu, C. S.; Vieira, A. W.; Mageste, A. B.; Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R. Aqueous two-phase systems formed by different phase-forming components: Equilibrium diagrams and dye partitioning study. *Fluid Phase Equilibria*. **2020**, 520, 112664.

[13] Mokhodoeva, O.; Rudik, I.; Shkinev, V.; Maryutina, T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system. *Journal of Chromatography A*. **2021**, 1657, 462581.

[14] Li, W.; Zheng, X.; Tu, G.; Zhang, S.; Zhang, P. Novel aqueous biphasic system based on ionic liquid for the simultaneous extraction of seven active pharmaceutical ingredients in aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*. **2021**, 28, 17853 – 17864.

[15] Ji, S.; Wang, Y.; Shao, X.; Zhu, C.; Lin, Y.; Gao, S.; Tang, D. Extraction and purification of triterpenoid saponins from licorice by ionic liquid based extraction combined with in situ alkaline aqueous biphasic systems. *Separation and Purification Technology*. **2020**, 253, 116953.

[16] Tian, H.; Xu, C.; Cai, J.; Xu, J. The aqueous biphasic system based on cholinium ionic liquids and nonionic surfactant and its application for triazine-based herbicides extraction. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2018**, 125, 41 – 49.

[17] Neves, H. P.; Ferreira, G. M. D.; Ferreira, G. M. D.; de Lemos, L. R.; Rodrigues, G. D.; Leão, V. A.; Mageste, A. B. Liquid-liquid extraction of rare earth elements using systems that are more environmentally friendly: Advances, challenges and perspectives. *Separation and Purification Technology*. **2022**, 282, 120064.

[18] Ferreira, G. M. D.; Hespanhol, M. C.; da Silva, L. H. M.; Patrício, P. R.; da Cunha, R. C. Elucidating mechanism for the extraction of cobalt, nickel, and iron in polymer-electrolyte aqueous biphasic systems with both phases rich in electrolyte. *Journal of Molecular Liquids*. **2021**, 327, 114803.

[19] Figueiredo, M. T. D.; Lopez, M. A. R.; Neves, H. P.; Mageste, A. B.; Ferreira, G. M. D.; Ferreira, G. M. D. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems formed by Triton X-100 surfactant and thiocyanate salts. *Journal of Molecular Liquids*. **2021**, 338, 116615.

[20] Veloso, A. C. G.; Patrício, P. R.; Quintão, J. C.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; Hespanhol, M. C. Phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed by L35 triblock copolymer + organic and inorganic ammonium electrolytes + water at 298.2

- and 313. 2 K. *Fluid Phase Equilibria*. **2018**, 469, 26-32.
- [21] Rodrigues, G. D.; Teixeira, L. da S.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. do C. 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. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2010**, 55, 1158 – 1165.
- [22] Escudero, N.; Deive, F. J.; Álvarez, M. S.; Rodríguez, A. Plotting a nature-friendly separation process for recovering volatile fatty acids. *Journal of Molecular Liquids*. **2020**, 315, 113755.
- [23] Silva, S. J. B.; Ferreira, G. M. D.; Neves, H. P.; de Lemos, L. R.; Rodrigues, G. D.; Mageste, A. B. Use of aqueous two-phase systems formed by Triton X and choline chloride for extraction of organic and inorganic arsenic. *Separation and Purification Technology*. **2021**, 263, 118082.
- [24] Machado, P. A. L.; Alves, A. P. P.; Costa, E. D. M.; Mageste, A. B.; da Silva, J. M. S. F.; Virtuoso, L. S. Phase Diagrams of Aqueous Biphasic Micellar Systems Formed by Polyethylene Glycol (10,000 or 35,000 g mol⁻¹) + Triton X-100 + Water at Different Temperatures: Experimental and Correlation. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2020**, 65, 2971-2982.
- [25] Wawzonek, S. Potenciometrie. *Journal of the American Chemical Society*. **1962**, 84, 12, 2468.
- [26] Albertsson, P. A. Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems. *Advances in Protein Chemistry*. **1970**, 24, 309-341.
- [27] Jiménez, Y. P.; Freijeiro, C. R.; Soto, A.; Rodríguez, O. Phase equilibrium for polymer/ionic liquid aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria*. **2020**, 506, 112387.
- [28] Silva, S. J. B. e; Ferreira, G. M. D.; de Lemos, L. R.; Rodrigues, G. D.; Mageste, A. B. Liquid-Liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of nonionic surfactante (Triton X-100, Triton X-165, or Triton X-305) and choline chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2019**, 64, 1632–1639.
- [29] Helfrich, M. R.; Kouedi M. E.; Etherton M. R.; Keating, C. D. Partitioning and assembly of metal particles and their bioconjugates in aqueous two-phase systems. *Langmuir*. **2005**, 21, 8478 – 8486.
- [30] Fan, C.; Liu, Z.; Hu, J.; Niu, B.; Huang, J.; Yao, L. Effects of polyethylene glycol 6000 and tripotassium phosphate on protopectinase partition in the aqueous two-phase systems using response surface methodology. *African Journal of Food Science*. **2012**, 6,

85-90.

- [31] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. do C. H.; Mesquita A. F.; do 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. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2005**, *50*, 1457 - 1461.
- [32] de Oliveira, M. C.; Filho, M. A. N. de A.; Filho, P. de A. P. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO-PPO-PEO. *Biochemical Engineering Journal*. **2007**, *37*, 311 – 318.
- [33] Zeng, X.; Quaye, J.; Asare, O. Partition of hematite in the Triton X-100/Dextran aqueous biphasic system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2004**, *246*, 135 – 145.
- [34] Hooshyar, H.; Sadeghi, R.; Khanahmadzadeh, S. Phase equilibria, volumetric and compressibility properties of (tetra-n-butylammonium bromide + trisodium citrate) system at temperatures (298.15 K-318.15 K) and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*. **2016**, *417*, 158 - 165.
- [35] Felipe, L. de O.; Dias, S. de C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes : vantagens e desvantagens. *Química Nova*. **2017**, *39*, 228 – 236.
- [36] Nitschke M.; Pastore, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. *Química Nova*. **2002**, *25*, 772 – 776.
- [37] Mao, X.; Jiang, R.; Xiao, W.; Yu, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, *285*, 419 – 435.
- [38] de Oliveira J. M.; Mei, L. H. I. Surfactantes Reativos Não – iônicos em Polimerização em Emulsão de Látices de Acetato de Vinilia – Vinil Neodecanoato: Influência nas Propriedades de Barreira à Água. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2009**, *19*, 22 - 30.
- [39] Liu, L.; Liu, Y.; Du, L.; Zhao, Y.; Du, H. (Liquid+liquid) phase equilibrium of aqueous two-phase system containing (surfactant+sodium sulfate+water) at different temperatures. *Fluid Phae Equilibria*. **2015**, *415*, 25 – 33.
- [40] Liu, Y.; Wu, Z.; Zhang, Y.; Yuan, H.; Partitioning of biomolecules in aqueous two-phase systems of polyethylene glycol and nonionic surfactant. *Biochemical Engineering Journal*. **2012**, *69*, 93 – 99.

- [41] Li, F.; Liu, Y.; Lin, W. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing imidazolium ionic liquids and surfactant at low voltage levels. *Journal of Molecular Liquids*. **2018**, *256*, 372 – 379.
- [42] Taghavivand, M.; Pazuki, G. A new biocompatible gentle aqueous biphasic system in cefalexin partitioning containing nonionic Tween 20 surfactant and three organic/inorganic different salts. *Fluid Phase Equilibria*. **2014**, *379*, 62 – 71.
- [43] Wei, X. L.; Wei, Z. B.; Wang, X. H.; Wang, Z. N.; Sun, D. Z.; Liu, J.; Zhao, H. H. Phase behavior of new aqueous two phase systems 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + anionic surfactants + water. *Soft Matter*. **2011**, *7*, 5200.
- [44] Sadeghi, R.; Solaimani, S.; Ebrahimi, N. Thermodynamic properties of anionic surfactant / polymer / water systems with respect to polymer-surfactant interactions and salting- effect of surfactant on polymer in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*. **2016**, *425*, 411 – 420.
- [45] Hespanhol, M. C.; da Silva, L. H. M.; Fontoura, B. M.; de Andrade, V. M.; Mageste A. B.; de Lemos, L. R. Phase Diagrams, Densities, and Refractive Indexes of Aqueous Two-Phase Systems Comprising (F68, L64, or PEO1500) + (Ammonium, Sodium, or Potassium Thiocyanate Salts) + Water: Effect of Cation and Type of Macromolecule. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2019**, *64*, 1991 – 1998.
- [46] Silva, F. A.; Carmo, R. M. C. C.; Fernandes, A. P. M.; Kholany, M.; Coutinho, J. A. P.; Ventura, S. P. M. Using Ionic Liquids to Tune the Performance of Aqueous Biphasic Systems Based on Pluronic L-35 for the Purification of Naringin and Rutin. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. **2017**, *5*, 6409 – 6419.
- [47] Zafarani, M. T.; Hamzehzadeh, S.; Hosseinzadeh, S. Phase diagrams for liquid–liquid equilibrium of ternary poly(ethylene glycol) + di-sodium tartrate aqueous system and vapor–liquid equilibrium of constituting binary aqueous systems at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K: Experiment and correlation. *Fluid Phase Equilibria*. **2008**, *268*, 142 – 152.
- [48] Liu, Y.; Wu, Z.; Zhao, Y. Liquid-liquid equilibrium correlation of aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and nonionic surfactant. *Thermochimica Acta*. **2015**, *602*, 78 – 86.
- [49] Pasquali, R. C.; Taurozzi, M. P.; Bregni, C. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. *International Journal of Pharmaceutics*. **2008**, *356*, 44 – 51.
- [50] Sánchez, M. S.; Valiente, A. M.; Ruiz, A. G.; Nevskaja, D. M. Adsorption of non-

ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic carbon surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2010**, *343*, 194-199.

[51] Farahani, R. K.; Bagheri, A. The interaction of the surface active ionic liquid with nonionic surfactants (Triton X-100 and Triton X-405) in aqueous solution by using tensiometry method. *Journal of Molecular Liquids*. **2022**, *345*, 118260.

[52] TritonTM X-305 solution 2022. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/x305>>. Acesso em 18/02/2022.

[53] TritonTM X-165 solution. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/x165>>. Acesso em 18/02/2022.

[54] Colavita, F.; Quartu, S.; Lalle, E.; Bordi, L.; Lapa, D.; Meschi, S.; Vulcano, A.; Toffoletti, A.; Bordi, E.; Paglia, M. G.; Caro, A. D.; Ippolito, G.; Capobianchi M. R.; Castilletti, C. Evaluation of the inactivation effect of Triton X-100 on Ebola virus infectivity. *Journal of Clinical Virology*. **2017**, *86*, 27 – 30.

[55] Solomonov, A. V.; Marfin, Y. S.; Romyantsev, E. V.; Ragozin, E.; Zahavi, T. S.; Gellerman, G.; Tesler, A. B.; Muench F.; Kumagai, A.; Miyawaki, A. Self-assembled micellar clusters based on Triton-X-family surfactants for enhanced solubilization, encapsulation, proteins permeability control, and anticancer drug delivery. *Materials Science and Engineering*. **2019**, *99*, 794 – 804.

[56] Heydari, R.; Hosseini, M.; Zarabi, S. A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2015**, *150*, 786 – 791.

[57] Muñoz, S. S.; Balbino, T. R.; Alba, E. M.; Barbosa, F. G.; de Pier, F. T.; de Almeida, A. L. M.; Zilla, A. H. B.; Antunes, F. A. F.; Hilares, R. T.; Balagurusamy, N.; dos Santos, J. C.; da Silva, S. S. Surfactants in biorefineries: Role, challenges & perspectives. *Bioresource Technology*. **2022**, *345*, 126477.

[58] Heidari, M.; Sadeghi, M.; Arbabi, M.; Mardani, G.; Sedehi, M.; Emadi, Z. Combination of Nonionic Surfactants with Thermal-activated Persulfate for Simultaneous Removal of Phenanthrene and Pyrene from Alluvial Soil: A Kinetic Study. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. **2021**, *31*, 468 – 482.

[59] Sé, R. A. G.; Aznar, M. Liquid - Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Potassium Phosphate at Four Temperatures : Experimental Determination and Thermodynamic Modeling. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2002**, *47*, 1401 – 1405.

- [60] Salabat, A.; Moghadam, S. T.; Far, M. R. Liquid – liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of Triton X-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. **2010**, *34*, 81 – 83.
- [61] Lu, Y.; Han, J.; Sheng, C.; Yu, P.; Tan, Z.; Yan, Y. Measurement and correlation of phase diagram data for polyoxyethylene (10) lauryl ether and potassium hydroxide / potassium carbonate / potassium phosphate aqueous two-phase systems at 298.15 K. *Thermochimica Acta*. **2012**, *543*, 1 – 8.
- [62] Lu, Y.; Hao, T.; Yan, M.; Han, J.; Tan, Z.; Yan, Y. Measurement and Correlation of Phase Equilibria in Aqueous Two-Phase Systems Containing Polyoxyethylene Lauryl Ether and Tartrate Salt at Different Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2014**, *59*, 1843 – 1851.
- [63] de Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. do C. H.; de Carvalho, R. M. M. Phase Compositions of Aqueous Two-Phase Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2010**, *55*, 1193 – 1199.
- [64] Quintão, J. C.; Patrício, P. R.; Veloso, A. C. G.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; Hespanhol, M. C. Liquid-liquid equilibrium of the ternary ammonium salt + poly(propylene glycol) + water system. *Fluid Phase Equilibria*. **2017**, *442*, 96 – 103.
- [65] Virtuoso, L. S.; Silva, L. M. de S.; Malaquias, B. S.; Vello, K. A. S. F.; Cindra, C. P. R.; da Silva, L. H. M.; Mesquita, A. F.; da Silva, M. C. H.; de Carvalho, R. M. M. Equilibrium phase behavior of triblock copolymer + sodium or + potassium hydroxides + water two-phase systems at different temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2010**, *55*, 9, 3848 - 3852.
- [66] Bloch, F.; Hansen, W. W.; Packard, M. The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review*. **1946**, *70*, 474 – 485.
- [67] Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*. **1946**, *69*, 37 – 38.
- [68] Keeler, J. *Understanding NMR spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, **2010**.
- [69] Oka, G. U.; Souza, D. P.; Cenens, W.; Farah, C. S. Structural basis for effector recognition by an antibacterial type IV secretion system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **2022**, *119*, 1-12.
- [70] Johnson, M. A.; Jaudzems, K.; Wuthrich, K. NMR Structure of the SARS-CoV

Nonstructural Protein 7 in Solution at pH6.5. *Journal of Molecular Biology*. **2010**, *402*, 619 – 628.

[71] Palmer III, A. G.; Koss, H. Chaptr Six - Chemical Exchange. *Methods in Enzymology*. **2019**, *615*, 177 – 236.

[72] Marchand, T. L.; Schubeis, T.; Bonaccorsi, M.; Paluch, P.; Lalli, D.; Pell, A. J.; Andreas, L. B.; Jaudzems, K.; Stanek, J.; Pintacuda, G. ¹H Detected Biomolecular NMR under Fast Magic-Angle Spinning. *Chemical Reviews*. **2022**, *122*, 9943 – 10018.

[73] Levitt, M. H. Spin dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. John Wiley & Sons, Ltd, **2008**.

[74] Hore, P. J. Nuclear Magnetic Resonance. Oxford, **2015**.

[75] Ewing, G. W. Métodos instrumentais de análise química. Blücher, **1972**, 2° volume.

[76] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning, **2010**.

[77] Nascimento, C. Ressonância Magnética Nuclear. Blucher, **2016**.

[78] Skoog, D. A.; West, D. M.; James, H. F. Fundamentos de Química Analítica. Cengage Learning, **2006**.

[79] Silva, L. L. B.; Mageste, A. B.; Valverde, B. de P.; Caires, L. L. R.; Hespanhol, M. do C.; Ferreira G. M. D. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems formed by non-ionic surfactant (Triton X-165 or Triton X-305) and ionic liquid based on the choline cation (choline bitartrate or choline dihydrogen citrate). *Journal of Molecular Liquids*. **2020**, *318*, 114030.

[80] Foroutan, M.; Heidari, N.; Mohammadlou, M.; Sojahrood, A. J. Effect of temperature on the (liquid + liquid) equilibrium for aqueous solution of nonionic surfactant and salt: Experimental and modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2008**, *40*, 1077 – 1081.

[81] Chen, L. J.; Lin, S.Y.; Huang, C. C. Effect of hydrophobic chain length of surfactants on enthalpy-entropy compensation of micellization. *The Journal of Physical Chemistry*. **1998**, *102*, 4350 – 4356.

[82] Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B. B.; Picó, G. A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycols) of different molecular weight and sodium citrate. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2006**, *51*, *1*, 209 – 212.

[83] Escuredo, N.; Deive, F. J.; Sanróman, M. A.; Álvarez, M. S.; Rodríguez, A. Design of eco-friendly aqueous two-phase systems for the efficient extraction of industrial finishing dyes. *Journal of Molecular Liquids*. **2019**, *284*, 625 – 632.

- [84] Sadeghi, R.; Jamehbozorg, B. The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium phosphate salts and poly(propylene glycol). *Fluid Phase Equilibria*. **2009**, *280*, 68 – 75.
- [85] Sadeghi, R.; Jahani, F. Salting-in and salting-out of water-soluble polymers in aqueous salt solutions. *The Journal of Physical Chemistry*. **2012**, *116*, 17, 5234 – 5241.
- [86] Marcus, Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophysical Chemistry*. **1994**, *51*, 111 – 127.
- [87] Nostro, P. L.; Ninham, B. W.; Milani, S.; Nostro, A. L.; Pesavento, G.; Baglioni, P. Hofmeister effects in supramolecular and biological systems. *Biophysical Chemistry*. **2006**, *124*, 208 - 213.
- [88] Lyklema, J. Simple Hofmeister series. *Chemical Physics Letters*. **2009**, *467*, 217-222.
- [89] Okur, H. I.; Hladílková, J.; Rembert, K. B.; Cho, Y.; Dzubiella, J.; Cremer, P. S.; Jungwirth, P. Beyond the Hofmeister Series: Ion-Specific Effects Their Biological Functions. *The Journal of Physical Chemistry*. **2017**, *121*, 1997-2014.
- [90] Malinowski, E. R.; Knapp, P. S. NMR Studies of Aqueous Electrolyte Solutions. I. Hydration Number of NaCl Determined from Temperature Effects on Proton Shift. *The Journal of Chemical Physics*. **1966**, *45*, 4274.
- [91] Jora, M. Z.; Cardoso, M. V. C.; Sabadini, E. Correlation between viscosity, diffusion coefficient and spin-spin relaxation rate in ¹H NMR of water-alcohols solutions. *Journal of Molecular Liquids*. **2017**, *238*, 341 - 346.
- [92] Oka, K.; Shibue, T.; Sugimura, N.; Watabe, Y.; Jensen, B. W.; Nishide, H. Nonpolar Water Clusters: Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Evidence for Transformation from Polar Water to Nonpolar Water Clusters in Liquid State. *Journal Chemical Physics Letters*. **2021**, *12*, 276 - 279.
- [93] Jora, M. Z.; Cardoso, M. V. C., Sabadini, E. Dynamical aspects of water-poly(ethylene glycol) solutions studied by ¹H NMR. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**, *222*, 94 - 100.
- [94] González, D. B.; Fuentes, L. P.; Drummond, C.; Faraudo, J. Ions at interfaces: The central role of hydration and hydrophobicity. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **2016**, *23*, 19 - 28.
- [95] Barrios, N.; Agudelo, A. J. P.; Quina, F. H.; Salas, C.; Pereira, J. Specific anion effects on the interfacial properties and aggregation of alkylphenol ethoxylate surfactants.

Journal of Molecular Liquids. **2022**, 363, 119899.

ANEXO A

Dados brutos das turbidimétricas

Tabela A4: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por KSCN + TX-305 nas temperaturas de 298,2 K; 313,2 K e 328,2 K.

| KSCN TX-305 | | KSCN TX-305 | | KSCN TX-305 | |
|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| 298,2 K | | 313,2 K | | 328,2 K | |
| 28,4683 | 37,7797 | 27,8574 | 30,6605 | 25,6409 | 40,9798 |
| 28,1519 | 30,102 | 27,81 | 25,4867 | 25,9162 | 32,0992 |
| 28,7532 | 24,4196 | 28,4936 | 21,35 | 26,9939 | 25,7177 |
| 29,8079 | 20,1369 | 29,5711 | 18,0433 | 27,7141 | 21,4528 |
| 30,5479 | 17,1322 | 30,3596 | 15,6235 | 28,2294 | 18,4012 |
| 31,0957 | 14,9078 | 30,536 | 13,9648 | 28,6164 | 16,1097 |
| 31,5177 | 13,1946 | 31,062 | 12,47 | 28,9177 | 14,3256 |
| 31,8526 | 11,8346 | 31,1452 | 11,3902 | 29,5666 | 12,7365 |
| 32,1249 | 10,7288 | 31,5286 | 10,3757 | 30,0859 | 11,4648 |
| 33,0508 | 8,88219 | 32,1215 | 8,80694 | 30,5109 | 10,4239 |
| 33,2808 | 7,69208 | 32,5587 | 7,65025 | 30,8651 | 9,55632 |
| 33,6437 | 6,73846 | 33,0863 | 6,71754 | 31,1649 | 8,82205 |
| 33,9266 | 5,9952 | 33,4993 | 5,98754 | 31,6448 | 7,64694 |
| 34,4575 | 5,10553 | 33,8313 | 5,40065 | 32,0118 | 6,74808 |
| 34,8512 | 4,44579 | 33,9686 | 4,9424 | 32,3016 | 6,03831 |
| 35,2411 | 3,79238 | 34,4541 | 4,49553 | 32,5363 | 5,46364 |
| 35,5311 | 3,30643 | 34,7488 | 4,13952 | 32,7301 | 4,98885 |
| 35,7552 | 2,93087 | 34,7953 | 3,86485 | 32,893 | 4,58998 |
| | | 34,8546 | 3,51502 | 33,0318 | 4,25016 |
| | | 35,2427 | 3,18297 | | |
| | | 35,4882 | 2,91657 | | |

Tabela A5: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por NaSCN + TX-165 nas temperaturas de 313,2 K e 328,2 K.

| NaSCN TX-165 | | NaSCN TX-165 | |
|---------------------|---------|---------------------|---------|
| 313,2 K | | 328,2 K | |
| 29,5325 | 35,5457 | 27,7991 | 37,5691 |
| 31,5892 | 26,3316 | 27,6664 | 29,9618 |
| 32,7992 | 20,911 | 28,3814 | 24,2994 |
| 33,596 | 17,3412 | 29,5043 | 20,0202 |
| 34,1605 | 14,8125 | 30,2909 | 17,0224 |
| 35,2372 | 12,5938 | 30,8726 | 14,8055 |
| 36,0334 | 10,9532 | 31,6981 | 12,9269 |
| 36,173 | 9,88709 | 32,3377 | 11,4714 |
| 36,7176 | 8,84678 | 32,8478 | 10,3104 |
| 36,9697 | 8,07073 | 33,0066 | 9,45308 |
| 37,1811 | 7,41986 | 33,3778 | 8,65043 |
| 37,8063 | 6,30674 | 33,903 | 7,90915 |
| 38,3899 | 5,45339 | 34,3453 | 7,28489 |
| 38,8115 | 4,36878 | 34,7229 | 6,75196 |
| 39,0932 | 3,64402 | 35,208 | 6,25161 |
| 39,4265 | 3,10563 | 35,3335 | 5,89017 |
| | | 35,7208 | 5,50576 |
| | | 35,9339 | 5,19581 |
| | | 36,1243 | 4,9189 |
| | | 36,4078 | 4,6479 |
| | | 36,5563 | 4,42506 |
| | | 36,6913 | 4,22261 |
| | | 36,9095 | 4,02133 |
| | | 37,2889 | 3,67132 |
| | | 37,6076 | 3,37736 |
| | | 37,9492 | 3,11705 |
| | | 38,1777 | 2,90256 |

Tabela A6: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por NaSCN + TX-305 nas temperaturas de 313,2 K e 328,2 K.

| NaSCN TX-305 | | NaSCN TX-305 | |
|---------------------|---------|---------------------|---------|
| 313,2 K | | 328,2 K | |
| 30,2989 | 22,0719 | 30,1554 | 27,2659 |
| 31,2283 | 17,0646 | 30,9833 | 18,4884 |
| 32,3988 | 13,6203 | 31,2251 | 15,9251 |
| 33,1761 | 11,3328 | 31,875 | 13,7576 |
| 33,7299 | 9,70322 | 32,3692 | 12,1095 |
| 34,1444 | 8,48336 | 33,1029 | 10,6769 |
| 34,4664 | 7,53596 | 33,3797 | 9,65683 |
| 34,982 | 6,70954 | 34,0498 | 8,03038 |
| 35,1669 | 6,10274 | 34,1934 | 7,43935 |
| 35,3212 | 5,5966 | 34,5268 | 6,87282 |
| 35,9161 | 4,73107 | 34,6206 | 6,43527 |
| 36,0527 | 4,14925 | 34,8835 | 6,00694 |
| 36,4248 | 3,65369 | 35,1137 | 5,63208 |
| 36,7174 | 3,26387 | 35,3168 | 5,30125 |
| 36,9537 | 2,94922 | 35,4973 | 5,00713 |
| 37,1483 | 2,68989 | 35,6589 | 4,74394 |
| 37,3116 | 2,47249 | 35,8044 | 4,50703 |
| | | 36,058 | 4,27089 |
| | | 36,6242 | 4,00044 |
| | | 36,8597 | 3,1839 |
| | | 36,9725 | 2,97406 |

Tabela A7: Dados brutos das turbidimétricas do sistema formado por NH₄SCN + TX-305 nas temperaturas de 313,2 K e 328,2 K.

| NH ₄ SCN TX-305 | | NH ₄ SCN TX-305 | |
|----------------------------|---------|----------------------------|---------|
| 313,2 K | | 328,2 K | |
| 36,61226 | 28,0662 | 38,48889 | 18,1585 |
| 37,11398 | 22,1367 | 41,04386 | 12,8005 |
| 38,68841 | 17,3126 | 42,1832 | 10,0064 |
| 40,3726 | 13,768 | 43,11371 | 8,13094 |
| 41,48435 | 11,4282 | 43,58822 | 6,90604 |
| 41,84331 | 9,99093 | 44,07706 | 5,95763 |
| 42,24949 | 8,81527 | 44,44785 | 5,23826 |
| 42,68079 | 7,8401 | 44,73874 | 4,67389 |
| 43,02618 | 7,0592 | 45,06532 | 4,1974 |
| 43,309 | 6,41977 | 45,33146 | 3,80907 |
| 43,88703 | 5,39054 | 45,55253 | 3,48651 |
| 44,30532 | 4,64572 | | |
| 44,62206 | 4,08174 | | |
| 45,13582 | 3,58037 | | |
| 45,53717 | 3,18869 | | |
| 45,85937 | 2,87426 | | |
| 46,12373 | 2,61627 | | |
| 46,34454 | 2,40078 | | |
| 46,53174 | 2,21809 | | |
| 46,69247 | 2,06123 | | |
| 46,83197 | 1,9251 | | |
| 46,95418 | 1,80583 | | |

ANEXO B

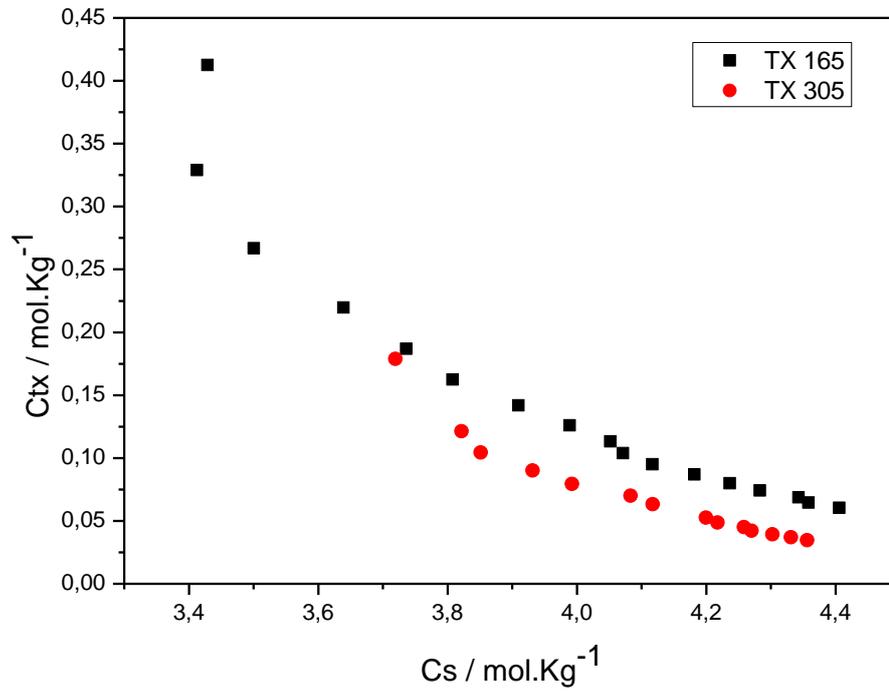


Figura B1: Efeito do surfactante sobre o tamanho da região bifásica de SABs formados por triton X (TX-165 ou TX-305) + NaSCN + água, à 328,2 K.

Fonte: Própria autora.

ANEXO C

Resultados de RMN de ^1H para sistemas formados por TX-305 + NaSCN + água

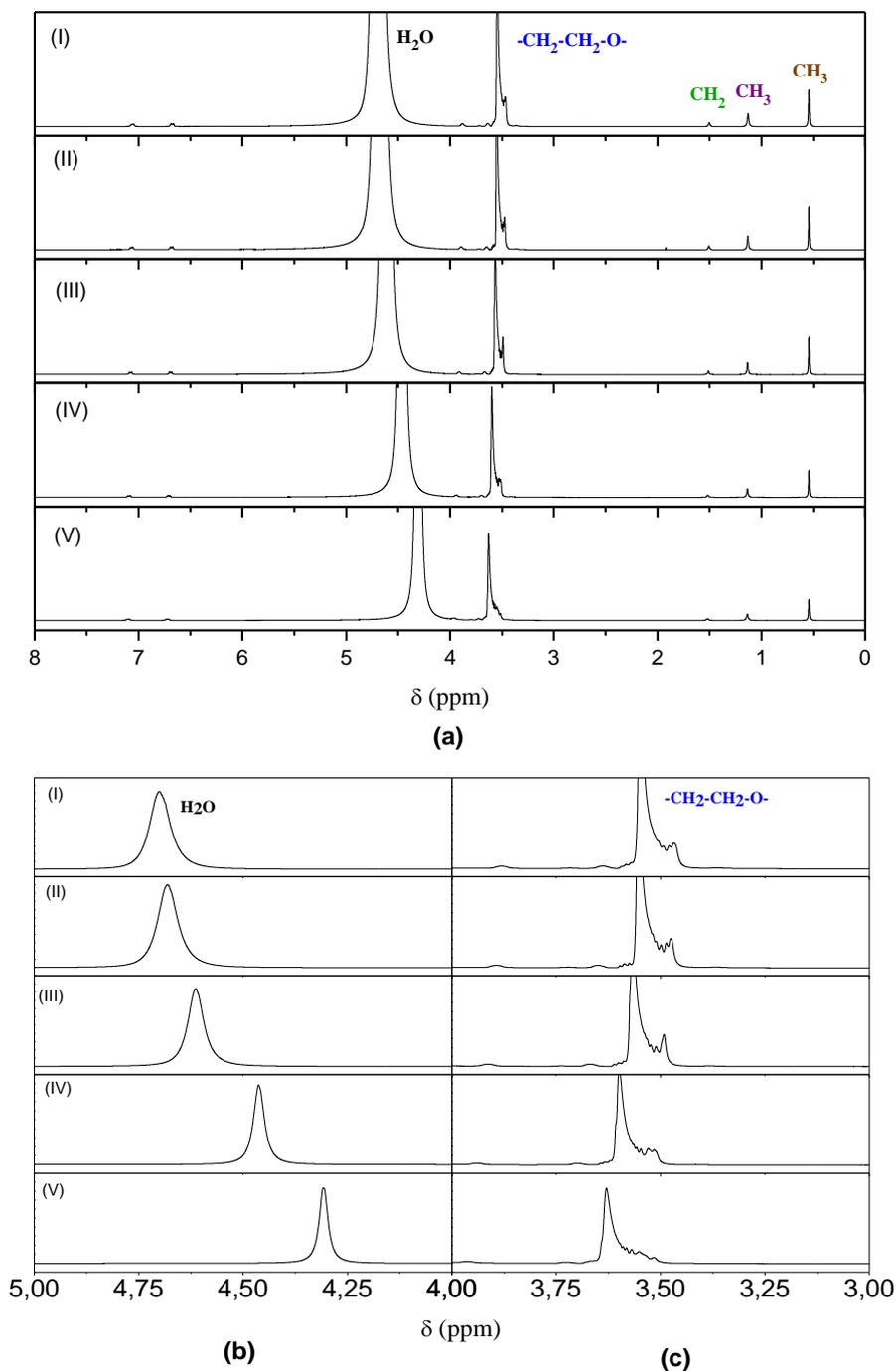


Figura C1: (a) Espectros de RMN de ^1H para diferentes sistemas monofásicos formados por TX 305 + NaSCN + água, à 296,00 K. (I) 5% TX-305 e 0% NaSCN; (II) 5% TX-305 e 1% NaSCN; (III) 5% TX-305 e 5% NaSCN; (IV) 5% TX-305 e 15% NaSCN; (V) 5% TX-305 e 25% NaSCN (Porcentagens referem-se à fração mássica percentual dos componentes na solução). (b) Ampliação dos sinais referentes aos prótons da água. (c) Ampliação dos sinais referentes aos prótons dos grupos óxidos de etileno.

Fonte: Própria autora.

Tabela C1: Valores de deslocamentos químicos dos diferentes conjuntos de prótons do TX-305 e dos prótons da água, obtidos para diferentes sistemas monofásicos contendo TX-305 e NaSCN.

| Sistema | wi / %m/m | | ¹ H δ | | | | |
|---------|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------|
| | w _{TX} | w _{NaSCN} | CH ₃ (a) | CH ₃ (b) | -CH ₂ - (c) | -CH ₂ - CH ₂ -O | H ₂ O |
| 1 | 5,02 | 0,00 | 0,5430 | 0,1275 | 1,5011 | 3,5484 | 4,7010 |
| 2 | 5,01 | 1,18 | 0,5430 | 1,1300 | 1,5050 | 3,5530 | 4,6810 |
| 3 | 4,99 | 5,21 | 0,5430 | 1,1320 | 1,5100 | 3,5680 | 4,6140 |
| 4 | 5,04 | 15,47 | 0,5430 | 1,1340 | 1,5150 | 3,5990 | 4,4630 |
| 5 | 5,04 | 25,49 | 0,5430 | 1,1350 | 1,5180 | 3,6300 | 4,3090 |

ANEXO D

Resultados de RMN de ^1H para sistemas formados por TX-305 + NH_4SCN + água

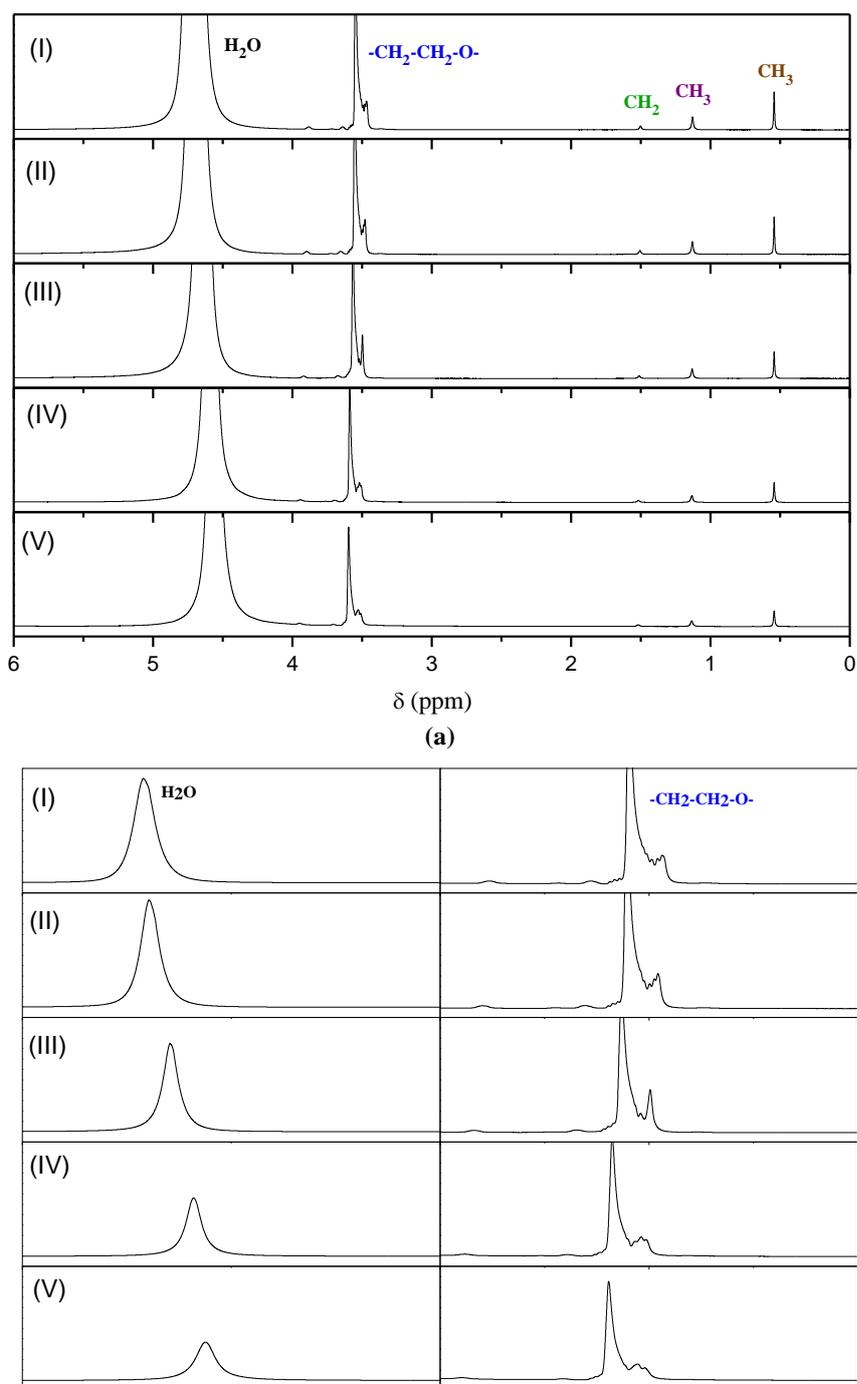


Figura D1: (a) Espectros de RMN de ^1H para diferentes sistemas monofásicos formados por TX 305 + NH_4SCN + água à 296,00 K. (I) 5% TX-305 e 0% NH_4SCN ; (II) 5% TX-305 e 1% NH_4SCN ; (III) 5% TX-305 e 5% NH_4SCN ; (IV) 5% TX-305 e 15% NH_4SCN ; (V) 5% TX-305 e 25% NH_4SCN . (Porcentagens referem-se à fração mássica percentual dos componentes na solução). (b) Ampliação dos sinais referentes aos prótons da água. (c) Ampliação dos sinais referentes aos prótons dos grupos óxidos de etileno.

Fonte: Própria autora.

Tabela D2: Valores de deslocamentos químicos dos diferentes conjuntos de prótons do TX-305 e dos prótons da água, obtidos para diferentes sistemas monofásicos contendo TX-305 e NH₄SCN.

| Sistema | w _i / %m/m | | ¹ H δ | | | | |
|---------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------|
| | w _{TX} | w _{NH₄SCN} | CH ₃ (a) | CH ₃ (b) | -CH ₂ - (c) | -CH ₂ - CH ₂ -O | H ₂ O |
| 1 | 4,98 | 0,00 | 0,5430 | 1,1280 | 1,5020 | 3,5490 | 4,7110 |
| 2 | 5,02 | 1,22 | 0,5430 | 1,1300 | 1,5060 | 3,5540 | 4,6970 |
| 3 | 5,03 | 5,11 | 0,5430 | 1,1320 | 1,5110 | 3,5660 | 4,6470 |
| 4 | 5,02 | 15,55 | 0,5430 | 1,1340 | 1,5180 | 3,5970 | 4,5550 |
| 5 | 5,01 | 23,65 | 0,5430 | 1,1350 | 1,5200 | 3,6200 | 4,5010 |

