



NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR AMINOÁCIDO, POLÍMERO E ÁGUA

Vinícius S. Carmindo¹; Flávia C. Barros¹; Keycianne C. Silva¹; Leandro R. Lemos¹

¹Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Minas Gerais, Brasil, 39100-000

vinicius.santos@ufvjm.edu.br

Palavras-Chave: Diagrama de fases, polietilenoglicol, prolina

Introdução

Nos processos de separação química, o analito de interesse geralmente está presente em matrizes complexas, cujos constituintes podem interferir na eficiência das técnicas instrumentais de análise, como a espectroscopia. Assim, o pré-tratamento da amostra torna-se etapa essencial para a remoção de interferentes e para a obtenção de resultados analíticos precisos e confiáveis (Zhang et al., 2024).

Entre os métodos de pré-tratamento mais utilizados, destaca-se a extração líquido-líquido tradicional. Essa técnica permite o uso de uma ampla variedade de solventes e agentes de extração, viabilizando a separação e pré-concentração de diferentes analitos. No entanto, sua principal desvantagem está no emprego de solventes orgânicos, frequentemente tóxicos, carcinogênicos e/ou inflamáveis (da Silva et al., 2006).

Nesse contexto, a crescente preocupação global com os impactos ambientais das atividades humanas tem impulsionado a busca por alternativas mais sustentáveis em diversas áreas do conhecimento. A química verde se destaca como abordagem voltada à prevenção da poluição e à redução do uso de substâncias perigosas (Venkatesan et al., 2024).

Uma alternativa alinhada a esses princípios são os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB), considerados uma vertente da extração líquido-líquido em que as duas fases são formadas majoritariamente por água (Silva et al., 2020). Os SAB foram descritos pela primeira vez por Martinus Willem Beijerinck, em 1896, ao misturar soluções de amido e gelatina. Contudo, sua aplicação prática só foi consolidada em 1956, por Per-Åke Albertsson, ao demonstrar seu uso na concentração e separação de biomateriais (Zhang et al., 2024).

Desde então, os SAB têm sido aplicados na separação, pré-concentração e purificação de diversos analitos, incluindo compostos orgânicos (Mageste et al., 2009), biomoléculas (Frerix et al., 2006), nanopartículas (Delgado et al., 2017), corantes (de Alvarenga et al., 2015) e íons (de Lemos et al., 2012). Smirnova e colaboradores (2024) destacam que os SAB podem ser constituídos por diferentes classes de componentes, como polímeros hidrossolúveis, líquidos iônicos hidrofílicos, sais, solventes moleculares miscíveis em água, surfactantes e, mais recentemente, solventes eutéticos profundos. A seleção adequada desses constituintes permite ajustar as propriedades do sistema, favorecendo o particionamento do analito de acordo com suas características físico-químicas, ampliando, assim, o espectro de aplicações dos SAB em extração e purificação.

Nos últimos anos, os aminoácidos têm emergido como constituintes promissores para formulação de SAB, devido à sua biocompatibilidade, baixo custo e menor impacto ambiental (Cai et al., 2023). Além de serem biodegradáveis, apresentam diversidade estrutural que pode originar ambientes químicos mais seletivos e versáteis, favorecendo a eficiência do processo. Ainda que aminoácidos sejam amplamente empregados em etapas de lixiviação, seu uso como componentes formadores de fase em SAB permanece pouco explorado, embora apresente grande potencial de integração entre etapas de lixiviação e separação de analitos. Dessa forma,

abre-se a possibilidade de integrá-los a etapas de extração e separação de analitos, otimizando operações e reduzindo impactos ambientais.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo a caracterização de novos SAB à base de Prolina (PRO) + Polietilenoglicol 6000 g.mol⁻¹ (PEG6000) + H₂O em diferentes temperaturas. Foram obtidos os diagramas de fases com as suas respectivas linhas de amarração (tie-lines), avaliando o impacto da variação da temperatura na região bifásica. Dessa maneira, o trabalho visa o desenvolvimento de SAB inovadores à base de aminoácidos, investigando seu desempenho como indutor da segregação de fases em soluções poliméricas.

Material e Métodos

Foram utilizados os reagentes L-Prolina (SYNTH) e Polietilenoglicol 6.000 g.mol⁻¹ (Dinamica), ambos com pureza de 99%, e água destilada. Para a realização dos experimentos, foram utilizados equipamentos como a balança analítica (shimadzu ay220), agitador magnético com aquecimento (modelo SSAGa), agitador tipo vortex (Fisatom, velocidade fixa de 2800 rpm), banho ultra termostático (Marconi, modelo MA 184), béqueres, tubos tipo Falcon, seringas e agulhas.

Inicialmente foram realizados testes de turvação, a partir de diferentes concentrações de cada componente, visando avaliar a formação de duas fases. Após a confirmação da formação de duas fases, foi utilizada a titulação turbidimétrica para a obtenção da curva de solubilidade, a qual separa as composições que geram sistemas homogêneos e heterogêneos. Para isso, foram utilizadas soluções estoque de PEG6000 e Prolina, ambas com concentração de 50% (m/m). A titulação envolveu a adição gradual de soluções com concentração conhecida de Prolina a uma massa conhecida da solução de PEG6000, até que o sistema se tornasse turvo, identificando o primeiro ponto da curva de solubilidade. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de água até o sistema tornar-se homogêneo. Este procedimento foi repetido várias vezes até a saturação do sistema ou a obtenção de 25 pontos da curva de solubilidade. As curvas de solubilidade foram obtidas nas temperaturas de 298,15; 308,15 e 318,15 K.

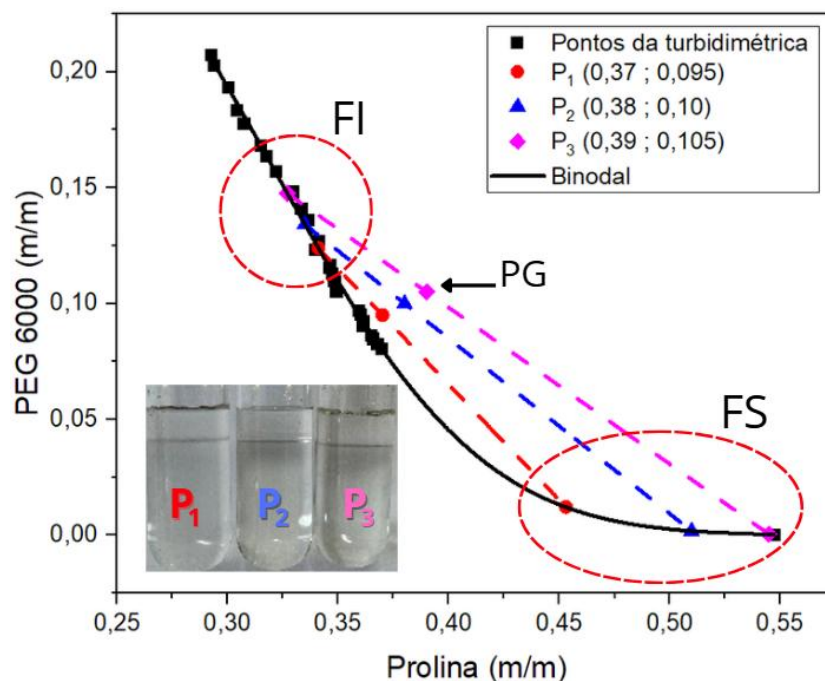
Utilizando a curva de solubilidade, foram selecionados diferentes pontos globais (PG) dentro da região bifásica. Esses sistemas foram preparados em tubos tipo Falcon a partir da mistura de diferentes quantidades de soluções estoque de Prolina, PEG6000 e água. Após o preparo dos PG, os sistemas foram agitados em um agitador tipo vórtex (Fisatom, velocidade fixa de 2800 rpm) e submetidos a repouso em banho ultratermostático (Marconi, modelo MA 184) por 24 horas em diferentes temperaturas (298,15; 308,15 e 318,15 K). Na sequência, as fases foram recolhidas separadamente, sendo que a concentração de prolina foi determinada via espectrometria de absorção molecular no UV-Vis. Foi utilizada a técnica de índice de refração para obtenção da concentração total de PEG6000 e prolina nas fases, a qual foi descontada da concentração de prolina para obter o teor de PEG6000. Utilizando os dados de composição de fases em cada PG, foi possível calcular o comprimento de linha de amarração (CLA) utilizando a equação 1.

$$CLA = \sqrt{(C_{FS}^{PEG} - C_{FI}^{PEG})^2 + (C_{FS}^{PRO} - C_{FI}^{PRO})^2} \quad \text{Equação 1}$$

Resultados e Discussão

A partir dos experimentos descritos anteriormente, foi possível construir os diagramas de fases dos SAB formados por Prolina + PEG6000 + água em diferentes temperaturas. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases obtido, com a fração mássica de prolina no eixo das abcissas e a fração mássica de PEG6000 no eixo das ordenadas à 298,15K.

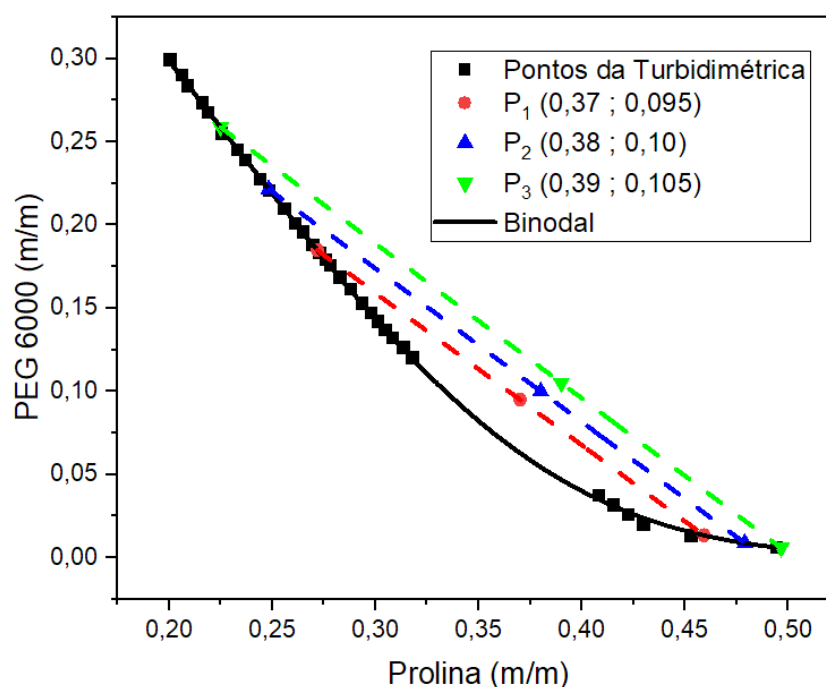
Figura 1 – Diagrama de fases para os SAB formados por: PEG 6000 g mol⁻¹ + PRO + Água, a 298,15 K.



As linhas de amarração (LA) ligam os pontos globais às suas respectivas composições de fase superior (FS) e inferior (FI), passando pelos PG. Os PG estão próximos aos pontos de composição da FI, indicando que os volumes de FI foram maiores que os de FS, conforme observado na imagem contida na Figura 1. Os valores obtidos para o CLA foram 0,16, 0,22 e 0,26 m/m para os pontos P₁, P₂ e P₃, respectivamente. O maior CLA foi para o P₃, que sugere uma maior segregação dos componentes, resultando em uma FS mais hidrofóbica e uma FI mais hidrofílica, em comparação com os outros pontos globais. Observa-se, no diagrama, que a FS apresenta elevada concentração de prolina, enquanto a presença de PEG6000 é praticamente desprezível. Em contrapartida, na FI verifica-se a coexistência de ambos os componentes, o que confirma o raciocínio anteriormente discutido acerca da relação entre hidrofobicidade e hidrofiliicidade nas composições do sistema

A Figura 2 representa o diagrama de fases obtido de sistemas de PRO + PEG6000 + água à 308,15K.

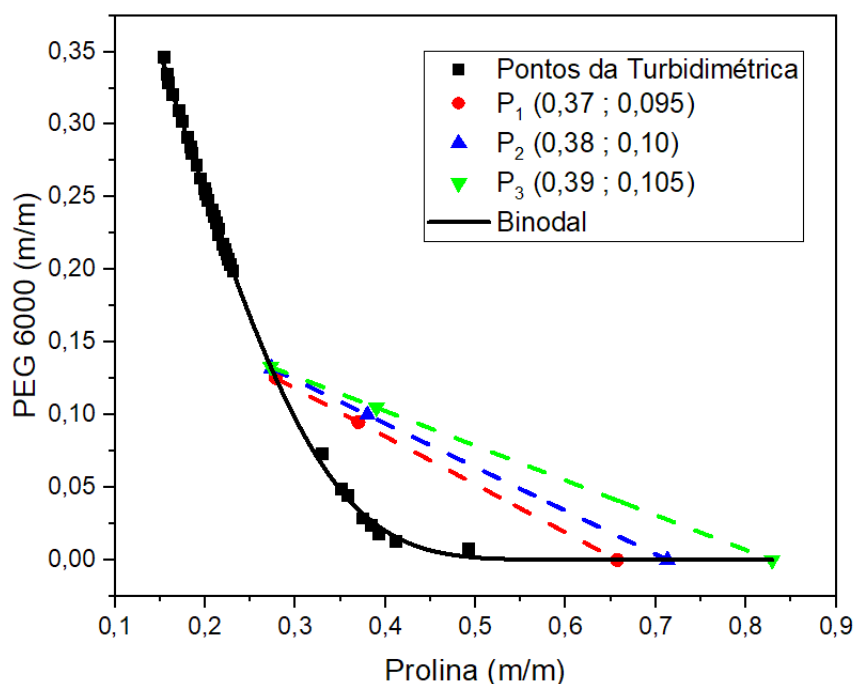
Figura 2 – Diagrama de fases para os SAB formados por: PEG 6000 g mol⁻¹ + PRO + Água, a 308,15 K.



Os valores de CLA calculados para a Figura 2 foram de 0,25; 0,31 e 0,37 m/m para os pontos P_1 , P_2 e P_3 , respectivamente. Observa-se que, no ponto P_3 , onde foi obtido o maior valor de CLA, as propriedades das fases em equilíbrio apresentam diferenças mais acentuadas. Esse resultado indica uma maior segregação entre os componentes nesse ponto, em concordância com as discussões anteriores acerca do comportamento hidrofílico e hidrofóbico do sistema.

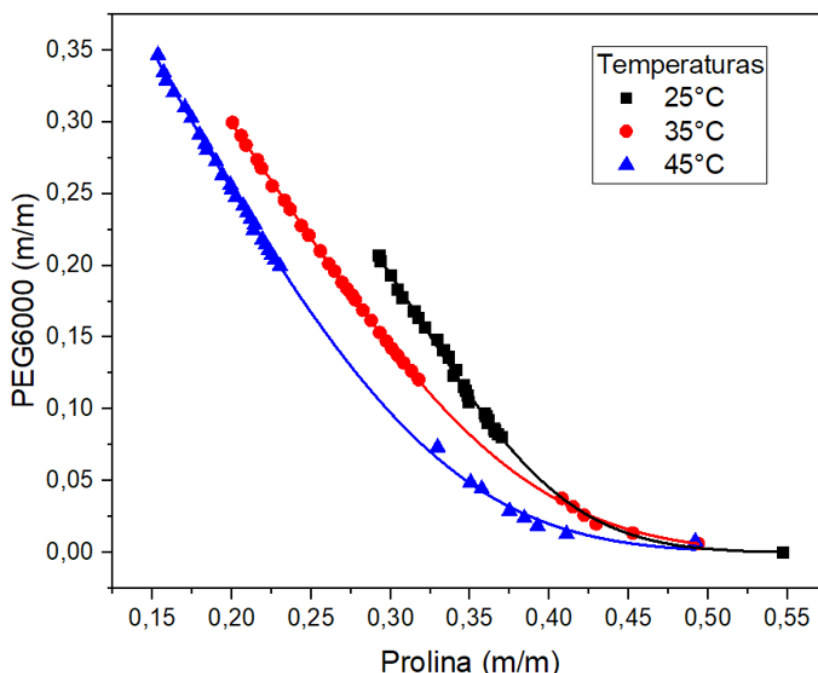
A Figura 3 apresenta o diagrama de fases para o SAB formado por PEG6000 + PRO + água à 318,15 K. O comportamento observado é similar aos diagramas nas outras temperaturas. Os valores de CLA calculados para este SAB foram de 0,40, 0,46 e 0,57 m/m para os pontos P_1 , P_2 e P_3 , respectivamente.

Figura 3 – Diagrama de fases para os SAB formados por: PEG 6000 g mol⁻¹ + PRO + Água, a 318,15 K.



Comparando-se todos os CLA obtidos em cada temperatura, nota-se um aumento dos valores do comprimento da linha de amarração à medida que incrementa-se a temperatura, indicando uma maior distância de composições entre as fases que estão em equilíbrio entre si. Esse comportamento indica a expansão da região bifásica, com segregação cada vez mais pronunciada dos componentes entre as fases. Para corroborar esta discussão, a Figura 4 mostra o efeito da temperatura na região bifásica para os sistemas estudados.

Figura 4 – Efeito da temperatura para os SAB formados por: PEG 6000 g mol⁻¹ + PRO + Água, a 298,15, 308,15 e 318,15 K.



A temperatura exerce influência significativa no equilíbrio de fases do sistema Prolina + PEG6000 + H₂O, conforme observado na Figura 4. Com o aumento da temperatura, verifica-se maior segregação das fases, refletida na redução da quantidade de componentes necessária para a formação do SAB. Esse comportamento é corroborado pela observação anterior relativa ao efeito da temperatura no CLA. Do ponto de vista molecular, esse efeito pode ser atribuído a alterações nas interações intermoleculares, em que, em temperaturas mais baixas, a água apresenta maior capacidade de formar ligações de hidrogênio com o PEG, favorecendo a miscibilidade entre os constituintes. À medida que a temperatura aumenta, parte dessas interações é enfraquecida, reduzindo a solubilidade relativa do PEG na fase aquosa. Consequentemente, intensifica-se o caráter hidrofóbico do polímero, o que promove maior separação entre as fases.

Conclusões

Os sistemas Prolina + PEG6000 + H₂O permitiram a formação de SAB inovadores, nos quais o uso de aminoácidos como componente de fase agrega caráter biocompatível, sustentável e alinhado a princípios de química verde. O incremento de temperatura ampliou a região bifásica e favoreceu a segregação entre as fases, permitindo a formação com menores concentrações de componentes. Esses sistemas apresentam elevado potencial para aplicações em separação e pré-concentração de analitos estratégicos, ampliando as perspectivas de uso de SAB em processos mais seletivos e ambientalmente adequados.



Agradecimentos

Agradecimentos á excelentíssima UFVJM, ao Programa de Pós Graduação em Química - PPGQ, CAPES, CNPq, FAPEMIG e a CBQ.

Referências

ALVARENGA, J. M.; FIDELES, R. A.; SILVA, M. V.; MURARI, G. F.; TAYLOR, J. G.; LEMOS, L. R.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 391, p. 1-8, 2015.

CAI, C.; et al. Amino Acid Leaching of Critical Metals from Spent Lithium-Ion Batteries Followed by Selective Recovery of Cobalt Using Aqueous Biphasic System. **ACS Omega**, v. 8, p. 3198-3206, 2023.

DA SILVA, M. C. H., et al. Sistema Aquoso Bifásico: Uma alternativa eficiente para extração de íons. 6. ed. São Paulo: **Química Nova**, 2006.

MAGEST, A. B. et al. Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 7623-7629, Nov. 2009.

SILVA, K. C.; et al; Aqueous two-phase systems formed by different phase-forming components: Equilibrium diagrams and dye partitioning study. **Fluid Phase Equilibria**, v. 520, 2020.

SMINOVA, S. V; et al. Aqueous two-phase system based on benzethonium chloride and sodium dihexyl sulfosuccinate for extraction and ICP-OES determination of heavy metals. **Talanta**, v. 269, 2024.

VENKATESAN, K.; et al. The recent developments of green and sustainable chemistry in multidimensional way: current trends and challenges. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 17, 2024.

ZHANG, X.; et al. Unlocking Liquid-Liquid Separation: Exploring the Marvels of Aqueous Two-Phase Systems. **Microchemical Journal**, v. 200, 2024.