

REGINA MARIA MARQUES DA SILVA

**PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS COMPOSTOS POR POLIETILENO GLICOL,
SULFATO DE LÍTIO E ÁGUA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S586p
2005

Silva, Regina Maria Marques da, 1966-
Propriedade termofísicas de sistemas aquosos bifásicos
compostos por polietileno glicol, sulfato de lítio e água
/ Regina Maria Marques da Silva. – Viçosa : UFV, 2005.
xii, 71f. : il. ; 29cm.

Orientador: Luis Antonio Minim.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Separação (Tecnologia). 2. Biomoléculas.
3. Polímeros. 4. Sal. 5. Equilíbrio líquido-líquido.
6. Viscosidade. 7. Condutividade elétrica. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

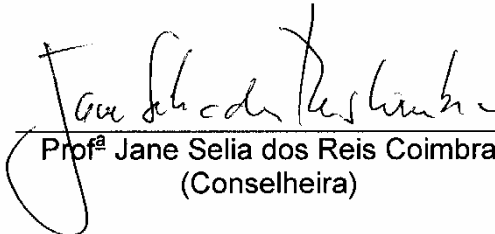
CDD 22.ed. 660.2842

REGINA MARIA MARQUES DA SILVA

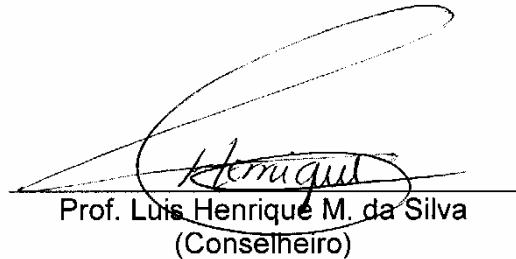
**PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS COMPOSTOS POR POLIETILENO GLICOL,
SULFATO DE LÍTIO E ÁGUA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 9 de dezembro de 2005.



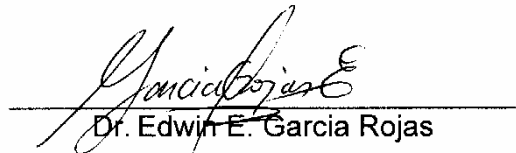
Prof^a Jane Selia dos Reis Coimbra
(Conselheira)



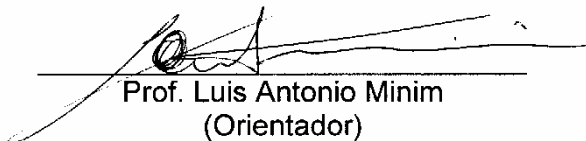
Prof. Luis Henrique M. da Silva
(Conselheiro)



Prof^a. Valéria Paula R. Minim



Dr. Edwin E. Garcia Rojas



Prof. Luis Antonio Minim
(Orientador)

À minha mãe.

Ao meu pai.

Ao meu Marido.

“Assim como a planta nasce da semente, e não poderia existir sem ela, todo ato humano nasce das sementes escondidas do pensamento, e não poderiam ter surgido sem elas. Isso aplica-se igualmente aos atos chamados “espontâneos” e “impensados” e aos deliberadamente executados....”.

[...] Os seus ideais são as suas ferramentas. O pensamento que está neste momento em sua mente, está contribuindo, embora em parcela infinitamente pequena à formação de sua alma...”.

[...] Se o homem alterar radicalmente seus pensamentos, ficará atônito com a rápida transformação que efetuará nas condições materiais de sua vida. O ser humano imagina que o pensamento pode conservar-se secreto, mas não pode; ele prontamente se cristaliza em hábito e o hábito solidifica-se em ações...”.

[...] Aquele que acalenta uma bela visão, um magnífico ideal em seu coração, algum dia conseguirá concretizá-los. Cristóvão Colombo acalentou a visão de um outro mundo e o descobriu; Nicolau Copérnico acalentou a visão de uma multiplicidade de mundos e um universo mais amplo, e o revelou; Buda contemplou a visão de um mundo espiritual de beleza imaculada e perfeita paz, e conseguiu chegar lá.”

James Allen, As a Man Think

AGRADECIMENTOS

Ao professor Luis Antonio Minim, idealizador deste projeto, pela orientação, pela confiança, pelos momentos agradáveis e pelos momentos difíceis, mas que certamente foram os que contribuíram com maior peso para a conclusão deste trabalho.

À minha mãe, que não deixou o negativismo se aproximar de minha mente em todos os momentos de grande pensar.

Ao meu pai, pela amizade, espírito de liderança, carinho e por ter entendido que os caminhos dos sonhos dele para minha vida não eram parecidos com os meus.

Ao meu marido, que em alguns momentos sob entender a essência da obtenção desses conhecimentos.

A Rosana, Kelly, Marcus, Jorge, Paulo, João Paulo, Edwin e Omar pela grande amizade e pela infinita ajuda, sem a qual não seria possível a conclusão deste trabalho.

Ao professor Luis Henrique Mendes da Silva, pelos conhecimentos repassados, pela participação na banca de defesa de tese e pelo ótimo relacionamento.

A professora Jane Sélia dos Reis Coimbra, por me ensinar que a oportunidade nem sempre anda junto com a sorte, mas que a persistência ajuda muito nas direções da vida e pela participação na banca de defesa de tese.

A professora Maria do Carmo Hespanhol da Silva pela atenção e carinho todas às vezes que precisei de sua orientação.

Ao professor José Antônio, por me socorrer com seu laboratório no momento final de meu experimento.

A Prof^a Valéria Paula Rodrigues Minim pela participação na banca

Ao professor Javier Telis Romero, pelos conhecimentos repassados para a conclusão deste projeto.

Aos amigos do laboratório, Sérgio, Roney, Oscar, Marcelo, Flávia, Tarliane, Fabiola, Bruno e Alan pela paciência e ajuda durante a execução deste trabalho.

A minha amiga de graduação e Prof^a. Silvia Amaral Gonçalves Dias que me incentivou a prosseguir nos estudos após tanto tempo fora da Universidade.

A minha amiga Capitã Arlete Machado de Castro Carvalho que desde o início de minha jornada me disse que eu seria capaz de chegar ao final da linha.

A todos os meus amigos distantes que contribuíram para o meu crescimento.

A todos os professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos que contribuíram para a execução deste trabalho.

A todos os funcionários do DTA, em especial a Geralda, Sr. Luís, pela amizade e extrema paciência.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto.

A todas as instituições parceiras do projeto.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso.

A todos, minha eterna gratidão.

BIOGRAFIA

REGINA MARIA MARQUES DA SILVA, filha de Reginaldo Bernardino da Silva e Luzia Marques da Silva, nasceu em 15 de maio de 1966, em Rio de Janeiro-RJ.

Em fevereiro de 1992, graduou-se em Farmácia, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ.

Estagiou como Farmacêutica-Bioquímica do Hospital Central da Aeronáutica em setembro de 1992, HCA-RJ.

Docência Superior em dezembro de 1994, pela Faculdade Bethencourt da Silva, FABES-RJ.

Segundo Tenente Adjunto da Seção de Hematologia do Instituto de Biologia do Exército em janeiro de 1997, IBEX-RJ.

Especialização em Hematologia em dezembro de 2000 pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ.

Especialização em Irradiação de Alimentos em Julho de 2002 pela Universidade Federal Fluminense, UFF-RJ.

Especialização em Processamento e Controle de Qualidade em Alimentos em setembro de 2003 pela Universidade Federal de Lavras, UFLA-MG.

Em agosto de 2003, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFV, em nível de Mestrado.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1.....	4
1. REVISÃO DE LITERATURA	5
1.1. Extração líquido-líquido	5
1.1.1. Equipamentos utilizados em extração líquido-líquido	7
1.2. Sistemas aquosos bifásicos	8
1.2.1. Tipo de sistemas aquosos bifásicos.....	9
1.2.2. Processos de extração e purificação com SABs	11
1.2.3. Diagrama de equilíbrio.....	12
1.2.3.1. Componentes das fases.....	13
1.2.3.1.1. Polietileno glicol (PEG)	13
1.2.3.1.2. Sulfato de lítio	14
1.2.4. Aplicações dos Sistemas Aquosos Bifásicos	14

1.3. Propriedades termofísicas dos sistemas aquosos bifásicos	16
1.3.1. Densidade	17
1.3.2. Viscosidade.....	19
1.3.3. Índice de refração	20
1.3.4. Condutividade elétrica.....	21
1.3.5. Condutividade térmica e Capacidade calorífica.....	22
2. Material e Métodos.....	23
2.1. Materiais	23
2.1.1. Reagentes	23
2.1.2. Equipamentos utilizados para a medição das propriedades termofísicas	23
2.2. Métodos	26
2.2.1. Metodologia empregada para soluções binárias	26
2.2.2. Metodologia empregada para soluções ternárias.....	27
3. Referências Bibliográficas	28
CAPÍTULO 2.....	33
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SOLUÇÕES BINÁRIAS DE POLIETILENO GLICOL (PEG) 4000 + ÁGUA E SULFATO DE LÍTIO + ÁGUA	34
Resumo	34
Introdução	35
Seção Experimental	37
Resultados e Discussão	38
Conclusão	50
Literatura Citada	51
CAPITULO 3.....	54
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE UM SISTEMA TERNÁRIO FORMADO POR POLIETILENO GLICOL (PEG) 4000 + SULFATO DE LÍTIO + ÁGUA	55
Resumo	55
Introdução	56
Seção Experimental	57
Resultados e Discussão	58
Conclusão	70
Literatura Citada	71

RESUMO

SILVA, Regina Maria Marques, M.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2005. **Propriedades termofísicas de sistemas aquosos bifásicos compostos por polietileno glicol, sulfato de lítio e água.** Orientador: Luis Antonio Minim. Conselheiros: Luis Henrique Mendes da Silva, Jane Sélia dos Reis Coimbra e Valéria Paula R. Minim.

Este trabalho visou determinar, experimentalmente, os valores de densidade, da viscosidade, do índice de refração e condutividade elétrica de soluções binárias de polietileno glicol (PEG) 4000 + água e sulfato de lítio + água. O delineamento estatístico aplicado para soluções aquosas binárias de PEG + água foi o planejamento fatorial inteiramente casualizado 4x6, usando concentrações e temperaturas fixas entre (5 e 50)% m/m e (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K. Para as soluções binárias de sal + água o delineamento estatístico aplicado foi o planejamento fatorial inteiramente casualizado 4x4, usando concentrações e temperaturas fixas entre (5 e 20)% m/m e (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K. Também, foram determinadas as mesmas propriedades termofísicas das fases de um sistema ternário, formado por polietileno glicol (PEG) 4000 + sulfato de lítio + água nas temperaturas de (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K. Os dados experimentais para as soluções aquosas binárias se ajustaram a uma equação linear de 1º grau, enquanto os valores da viscosidade e da condutividade elétrica se adequaram a uma

equação de regressão não linear. Para as misturas ternárias foram utilizadas equações logarítmicas para representar os dados experimentais de viscosidade e condutividade elétrica e equações lineares de 1º grau para os dados de densidade e índice de refração. No caso destas propriedades, para o sistema ternário foi observado que o modelo apresentou um bom ajuste para viscosidade. Entretanto para densidade, índice de refração e condutividade elétrica os modelos utilizados não apresentaram resultados satisfatórios. Os resultados experimentais médios, obtidos para a viscosidade, densidade, índice de refração e condutividade elétrica, para soluções aquosas binárias salina e polimérica foram, respectivamente: (0,796 a 4,802) $10^{-6} m^2 / s$ e (1,197 a 36,661) $10^{-6} m^2 / s$; (1031,976 a 1186,480) $kg \cdot m^{-3}$ e (998,969 a 1094,880) $kg \cdot m^{-3}$; (1,3390 a 1,3700) e (1,3360 a 1,4100); (13,387 a 62,458) $mS \cdot cm^{-1}$ e (0,009 a 0,143) $mS \cdot cm^{-1}$. Os resultados experimentais médios dos sistemas ternários obtidos para a viscosidade, densidade, índice de refração e condutividade elétrica para as fases rica em polímero e em sal foram, respectivamente: (16,282 a 266,424) $10^{-6} m^2 / s$ e entre (1,151 a 6,885) $10^{-6} m^2 / s$; (1074,61 a 1144,53) $kg \cdot m^{-3}$ e entre (1099,85 a 1212,74) $kg \cdot m^{-3}$; (1,382 a 1,420) e entre (1,354 a 1,374) ; (0,828 a 8,115) $mS \cdot cm^{-1}$ e entre (36,308 a 73,904) $mS \cdot cm^{-1}$.

ABSTRACT

SILVA, Regina Maria Marques, M.S., Universidade Federal de Viçosa, December of 2005. **Properties termophysical of two-phase aqueous systems composed by polyethylene glycol, lithium sulfate and water.** Adviser: Luis Antonio Minim. Committee: Luis Henrique Mendes de Silva, Jane Sélia de Reis Coimbra and Valéria Paula R. Minim.

This work sought to determine, experimentally, the density values, of the viscosity, of the refraction index and electric conductivity of binary solutions of polyethylene glycol (PEG) 4000 + water and lithium sulfate + water. The statistical method applied for binary aqueous solutions of PEG + water was the factorial planning complete randomized 4x6, using concentrations and fixed temperatures among (5 and 50)% m/m and (278,15, 298,15, 308,15 and 318,15) K. The binary solutions of salt + water the applied statistical method was the factorial planning complete randomized 4x4, using concentrations and fixed temperatures among (5 and 20)% m/m and (278,15, 298,15, 308,15 and 318,15) K. Also, they were certain the same properties termophysical of the phases of a ternary system, formed by polyethylene glycol (PEG) 4000 + lithium sulfate + water in the temperatures of (278,15, 298,15, 308,15 and 318,15) K. The experimental data for the binary aqueous solutions were adjusted her/it an equation of lineal of 1st degree, while the values of the viscosity and of the electric conductivity they were adapted her/it a regression equation no lineal. For the ternary mixtures logarithmic equations were used to represent the

experimental data of viscosity and electric conductivity and linear equations of 1st degree for the density data and refraction index. In the case of these properties, for the ternary system it was observed that the model presented a good adjustment for viscosity. However for density, refraction index and electric conductivity the used models didn't present satisfactory results. The medium experimental results, obtained for the viscosity, density, refraction index and electric conductivity, for solutions binary aqueous salt bed and polymeric were, respectively: (0,796 to 4,802) $10^{-6} m^2 / s$ and (1,197 to 36,661) $10^{-6} m^2 / s$; (1031,976 to 1186,480) $kg \cdot m^{-3}$ and (998,969 to 1094,880) $kg \cdot m^{-3}$; (1,3390 to 1,3700) and (1,3360 to 1,4100); (13,387 to 62,458) $mS \cdot cm^{-1}$ and (0,009 to 0,143) $mS \cdot cm^{-1}$. The medium experimental results of the ternary systems obtained for the viscosity, density, refraction index and electric conductivity for the rich phases in polymeric and in salt they were, respectively: (16,282 to 266,424) $10^{-6} m^2 / s$ and among (1,151 to 6,885) $10^{-6} m^2 / s$; (1074,61 to 1144,53) $kg \cdot m^{-3}$ and among (1099,85 to 1212,74) $kg \cdot m^{-3}$; (1,382 to 1,420) and among (1,354 to 1,374); (0,828 to 8,115) $mS \cdot cm^{-1}$ and among (36,308 to 73,904) $mS \cdot cm^{-1}$.

INTRODUÇÃO

Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são uma poderosa técnica de separação de materiais biológicos, tendo sido introduzida em 1956, por Albertsson (ALBERTSSON, 1971). Têm sido aplicados em um grande número de processos de separação de biomoléculas, como proteínas, enzimas e ácidos nucléicos. Os sistemas aquosos bifásicos são formados quando dois polímeros ou um polímero e um sal são misturados em água em concentrações definidas, resultando em duas fases (KABIRI-BADR & CABEZAS, 1996).

A utilização de sistemas aquosos bifásicos para separação e purificação de macromoléculas tem crescido muito nos últimos anos, tendo aumentado o seu uso, por exemplo: uso de Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) para particionar íons metálicos (GRABER et al., 2000); particionamento de aminoácidos por SABs contendo polietileno glicol e tampão fosfato (SHANG et al., 2004); purificação de proteínas utilizando os copolímeros oxido de etileno e de polipropileno + maltodextrina (BOLOGNESE et al., 2005); particionamento de albumina de soro bovino (BSA) por SABs (GUNDUZ, 2004); recuperação de três componentes da peptona protease utilizando Reppal PES 100/polietileno glicol por SABs (RODRIGUES et al., 2003); entre outros trabalhos.

O conhecimento de propriedades termofísicas de soluções é um fator de fundamental importância para cálculos de engenharia que envolva a seleção e o dimensionamento de equipamentos de extração, assim como para a implementação de estratégias de controle de processos.

O efeito da concentração e da temperatura sobre as propriedades termofísicas e reológicas de soluções poliméricas, de sucos de frutas, entre outros, tem sido investigado, mas existe pouca informação na literatura sobre estas propriedades para os SABs.

Desta forma, torna-se necessário obter dados de propriedades físicas e de transporte para sistemas aquosos bifásicos de importância tecnológica e científica. Ao mesmo tempo, é fundamental desenvolver métodos de predição/estimativa e correlações de propriedades com uma base teórica aceitável.

Assim sendo, este trabalho visa dar continuidade às atividades já iniciadas na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em execução no Laboratório de Processos de Separação do Departamento de Tecnologia de Alimentos, para obtenção de dados de propriedades termofísicas e de transporte de diversos sistemas aquosos bifásicos. Devido à necessidade e importância destas informações, foram aqui determinados dados experimentais de densidade, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica, de soluções aquosas binárias de PEG 4000 + água e sulfato de lítio + água e de soluções ternárias de polietileno glicol + sulfato de lítio + água. Correlações matemáticas para predição destas propriedades em função de composição e temperatura foram, também, desenvolvidas para estes sistemas.

OBJETIVOS

1. Determinar dados de propriedades físicas e de transporte, densidade, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica, para soluções binárias de polietileno glicol (PEG) 4000 + água e sulfato de lítio + água, nas temperaturas de (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K. As concentrações (m/m) de PEG variaram de 5% a 50% e as de sal de 5% a 20%.

2. Determinar dados para as propriedades físicas e de transporte, densidade, viscosidade, índice de refração, condutividade elétrica, a partir das fases de um sistema ternário formado por polietileno glicol (PEG) 4000 + sulfato de lítio + água, nas temperaturas de (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K.

3. Desenvolver correlações matemáticas para descrever a influência da temperatura e da concentração dos reagentes para os sistemas binário e ternário, sobre suas propriedades físicas;

4. Desenvolver correlações matemáticas para sistemas ternários a partir de sistemas binários.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1. Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é um processo de separação de componentes de uma mistura líquida por meio do contato direto dessa solução com um solvente, no qual um dos compostos é preferencialmente solúvel. Este processo pode ser utilizado no processamento de combustíveis, na separação de hidrocarbonetos na indústria do petróleo, nas indústrias químicas, farmacêuticas, metalúrgicas, de alimentos e no tratamento de efluentes (COULSON et al., 1996; CUSACK et al., 1991).

Quando uma solução entra em contato com um solvente com o qual é imiscível ou parcialmente miscível há formação de duas fases. O processo de separação por extração líquido-líquido é fundamentado na distribuição desigual de um ou mais solutos da solução entre as fases formadas. A transferência de massa se dá em virtude da solubilidade preferencial dos componentes em uma das fases. Ao atingir o equilíbrio, cada uma das fases apresentará composição diferente, a depender do sistema (ANTONIASSI, 1996).

Segundo TREYBAL (1968), a extração líquido-líquido tem a possibilidade de ser usada vantajosamente em casos em que os componentes apresentem características específicas como: baixa volatilidade relativa, sejam

termossensíveis na temperatura requerida para a separação, estejam presentes em pequena quantidade na solução, formem um azeótropo e tenham proximidade entre os pontos de ebulição.

Em um Sistema Aquoso Bifásico (SAB) a separação dos componentes por extração líquido-líquido depende primeiramente do equilíbrio termodinâmico e do coeficiente de partição entre os componentes da fase líquida. O conhecimento desse coeficiente de partição é essencial para escolha do solvente e avaliação do processo de transferência de massa. Quando as duas fases atingem o equilíbrio termodinâmico, em uma mesma pressão e temperatura, o potencial químico de cada espécie presente é o mesmo em todas as fases (SMITH E VAN NESS, 1980). A extração líquido-líquido envolve sistemas compostos por no mínimo três substâncias, e embora a maior parte das fases sejam insolúveis e quimicamente diferentes, geralmente todos os componentes aparecem no mínimo em algum ponto das fases (TREYBAL, 1968).

CUSACK et al. (1991) reuniram alguns exemplos do vasto emprego da extração líquido-líquido nas principais indústrias, os quais são listados na Quadro 1.

Quadro 1. Principais aplicações da extração líquido-líquido

Áreas	Aplicações
Indústria Farmacêutica	Recuperação de materiais oriundos de meio de fermentação, purificação de vitaminas
Indústria química	Separação de olefinas e parafinas, separação de isômeros estruturais
Indústria metalúrgica	Produção de cobre, recuperação de elementos terra-rara
Processamento de polímeros	Recuperação de caprolactama para a produção de nylon, separação de catalisadores de produtos de reações
Tratamento de efluentes	Remoção de fenol de efluentes industriais, recuperação de ácido acético de soluções diluídas
Indústria de alimentos	Descafeinização de café e chás, separação de óleos essenciais
Indústria petrolífera	Melhoramento da qualidade de óleos, lubrificantes, separação de aromáticos e alifáticos

Fonte: CUSACK et al. (1991).

1.1.1. Equipamentos utilizados em extração líquido-líquido

Segundo COIMBRA (1991), há duas classes de equipamentos de extração: 1) os equipamentos de etapa única, que produzem um estágio de contato em uma unidade. A extração ocorre quando as fases se misturam. Os líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, após permanecerem em contato, decantam e são separados; 2) os equipamentos de etapas múltiplas, nos quais se pode incorporar o equivalente a vários estágios em uma única unidade.

Para equipamentos de contato contínuo, o escoamento em contracorrente é obtido por meio da diferença de densidade dos líquidos. O líquido leve entra pelo fundo e o pesado, pelo topo, fazendo com que o extrator tenha um formato de uma torre vertical.

Segundo COULSON et al. (1996), a grande variedade de extratores existentes pode ser dividida em duas categorias diferentes: a) os de colunas em estágios; b) os de colunas diferenciais. Os extratores em coluna de estágios são constituídos por uma série de estágios, nos quais as fases entram em contacto até que o equilíbrio seja atingido. Entretanto, os de colunas diferenciais são construídos de maneira que a composição das fases tenha mudanças ao longo do extrator. O Quadro 2 mostra os tipos de extratores líquido-líquido existentes no mercado.

Quadro 2. Classificação dos extratores Líquido-líquido

Escoamento contracorrente produzido por	Interdispersão das fases por	Extratores diferenciais	Extratores em estágios
gravidade	Gravidade	Coluna spray colunas recheadas	Coluna de pratos perfurados
	Pulsação	Coluna recheada pulsante Coluna de pratos pulsante	Coluna de pratos perfurados Pulsante Coluna de ciclo controlado
	Agitação mecânica	Coluna de discos rotativos Extrator Oldshue-rushton Extrator Zeihl Extrator Graesser	Extrator Scheibel Extrator misturador - decantador
Força da gravidade	Força centrífuga	Extrator Podbielniak Extrator quadronic Extrator de Laval	Extrator Wesfalia Extrator Robotel

Fonte: COULSON et al. (1996).

1.2. Sistemas Aquosos Bifásicos

O primeiro pesquisador a detectar e a relatar a possibilidade de formação de duas fases em que o principal constituinte de ambas é a água foi Beijerinck, em 1896. Ao misturar agar e gelatina, em água, formaram-se duas fases: uma inferior rica em agar e uma superior rica em gelatina. Posteriormente, obteve a formação de fases aquosas com um sistema água-amido-ágar. Porém, apenas em 1956 ALBERTSSON (1971) iniciou os estudos sobre a partição de compostos de origem biológica por meio de tais sistemas. Descreveu também uma série de compostos que, quando em solução aquosa, promovem a formação de fases; normalmente, pares de polímeros ou um polímero e um sal cujas soluções apresentam miscibilidade parcial entre si (ALBERTSSON, 1971).

Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são sistemas de fases nos quais o principal componente é a água. São capazes de promover a partição de solutos em um meio pouco agressivo de forma que as substâncias, como, macromoléculas, partículas virais, fragmentos de células ou mesmo organelas celulares possam ser particionadas e purificadas sem perda de atividade biológica. Porém, os estudos experimentais são geralmente conduzidos em batelada, sendo poucas as montagens experimentais para operação de forma contínua (ZASLAVSKY, 1995; COIMBRA et al., 1998).

Desde os trabalhos pioneiros de Albertsson, têm-se acumulado conhecimentos sobre diagramas de equilíbrio e características de partição de diversas substâncias. São pesquisados também novos sistemas formados por diferentes substâncias em solução aquosa. A descrição de diversos SABs tipo polímero-polímero e polímero-sal, com representativo número de dados para o equilíbrio de fases e partição/purificação de diferentes compostos, é encontrada nas literaturas (ALBERTSSON, 1971; ZASLAVSKY, 1995). A separação de fases pode ocorrer, também, em função da temperatura, em soluções de apenas um polímero, em soluções poliméricas não-aquosas ou em misturas líquidas de polímeros sem a presença de um solvente (ZASLAVSKY, 1995).

Algumas substâncias comumente presentes em alimentos podem formar fases líquidas distintas quando em misturas aquosas. BRUIN (1999) lista

alguns produtos alimentícios, disponíveis no mercado, com baixo teor de gordura, cuja textura final é obtida pela mistura de determinados biopolímeros, como proteínas e carboidratos, o que resulta em separação de fases numa solução aquosa. Este fenômeno é responsável, em grande parte, pelo mimetismo de propriedades características da fração gordurosa do alimento.

Exemplos de substâncias alimentícias capazes de exibir separação de fases são os sistemas formados por alginato de sódio + caseinato de sódio + água (SUCHKOV et al., 1981) e maltodextrina + gelatina + água (KASAPIS et al., 1993).

Nos últimos anos, tem-se trabalhado muito com soluções poliméricas especialmente SABs contendo polietileno glicol + água. Os Poli (etileno glicóis) (PEGs) compreendem uma série de polímeros de cadeia linear de unidades de oxietileno com uma grande variedade de aplicações nas Indústrias Farmacêuticas, Químicas, Cosméticas e Alimentícias. Eles possuem baixa toxicidade e alta solubilidade em água, permitindo o seu uso na purificação de materiais biológicos. Há vários trabalhos na literatura demonstrando sua aplicação em indústrias automotivas, petrolíferas e têxteis (CRUZ et al., 2000).

Os polietileno glicóis (PEGs) são polímeros industrialmente importantes, tendo propriedades de solubilização únicas, dissolvem-se em água em todos os graus de temperatura controlada. Os PEGs são diferentes de outras estruturas poliméricas similares tais como: poli(oximetileno), poli(acetaldeído) e poli(óxido propileno) os quais são insolúveis na água (KIRINCIC e KLOFUTAR, 1999).

Uma das sugestões de ALBERTSSON (1960) era que as fases de sistemas constituídas de polímeros+sal+água possuíam diferentes propriedades físicas e químicas e que poderiam ser usadas para purificação de materiais biológicos.

1.2.1. Tipos de Sistemas Aquosos Bifásicos

Nos últimos anos, tem-se aumentado muito a aplicação de Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs), sendo utilizado não apenas para extrair biomoléculas, como também moléculas menores e até mesmo metais pesados. Entretanto, o mecanismo que governa a formação e a partição de solutos nos SABs é desconhecido, fazendo com que haja restrição em processos de otimização para extração por SABs. Existem vários solutos que são capazes de

formar sistemas aquosos bifásicos, com diferença na natureza e estrutura química da substância (DA SILVA, 2000).

Em geral, todos os tipos de sistemas aquosos bifásicos podem ser empregados na separação de biomoléculas. O uso de PEG-dextrana ou PEG-sais tem amplo emprego no mercado industrial, por serem fáceis de serem adquiridos e por não serem tóxicos. Quanto aos PEGs + sais, são sistemas que apresentam propriedades físicas adequadas, mostrando diferenças de viscosidade e densidade (SINHA et al., 1996).

Entretanto, em escala industrial há preferência de utilização de SABs contendo polietileno glicol (PEG) + sal do que o uso de SABs compostos por PEG + Dex (KIM, 2000). Segundo HUSTED et al., 1985, a dextrana apresenta um alto custo para ser utilizada em escala industrial. Sistemas compostos por PEG + sal são mais usados por apresentarem um baixo custo, alta seletividade e apresentarem valores de viscosidade mais baixos. São sistemas capazes de serem formados à temperatura ambiente, sendo a fase superior composta pelo PEG e a fase inferior composta pelo sal. A separação de fases ocorre de forma rápida devido à menor densidade de uma das fases, o que facilita o uso de sistemas PEG+sal em larga escala industrial. O Quadro 3 mostra alguns tipos de sistemas aquosos bifásicos.

Quadro 3 - Tipo de sistemas aquosos bifásicos

Polímero	Polímero
Polipropileno glicol	Polietileno glicol(PEG) Dextrana (Dx) Polivinil álcool (PVA) Maltodextrana (MD)
Polietileno glicol	Dextrana (Dx) Ficoll Hidroxipropil-amido(HPS) Polivinil alcohol(PVA) Polivinil pirrolidona(PVP) Maltodextrina(MD)
Polímero	Componente de baixa massa molar
Polietileno glicol e copolímeros	Sais inorgânicos: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$, Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , K_3CO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , FeSO_4 , Na_3Cit
Polietileno glicol	Glicose, maltose.
Polipropileno glicol	Sais inorgânicos: K_2HPO_4 , KH_2PO_4 Glicerol

Fonte: ZASLAVSKY (1995).

1.2.2. Processos de Extração e Purificação utilizando SABs

Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são usados usualmente na separação de biomoléculas. A seletividade da separação normalmente aumenta com o tamanho das moléculas ou da partícula que se deseja particionar. A capacidade de particionamento e separação podem ser influenciadas por vários parâmetros, incluindo a carga elétrica, hidrofobicidade e a estrutura da cadeia do componente que se deseja particionar. Devido à simplicidade operacional e alta capacidade de separação, os sistemas aquosos bifásicos têm sido usados em larga escala industrial para purificação de biomateriais como enzimas e outras proteínas (ALBERTSSON et al., 1990).

Recentemente, têm-se utilizado procedimentos de extração de enzimas de plantas baseados em Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs). O isolamento de enzimas de plantas que eram freqüentemente extraídas na presença de compostos fenólicos, pigmentos e mucilagens, têm como novo aliado a extração por SABs. A grande vantagem do uso de SABs neste tipo de extração está na facilidade de se obter uma melhor purificação da enzima e um menor tempo de operação (VILTER, 1990).

Sistemas Aquosos Bifásicos foram usados por RODRIGUES et al. (2003) para recuperar três componentes de peptona protease, utilizando 16% (m/m) de Reppal PES100 e 24% (m/m) PEG 600 em pH 7,0. O rendimento conseguido para recuperação da peptona protease é de 99% e a purificação é de 83% dos três componentes na fase superior. Já RIBEIRO et.al. (2002) utilizaram sistemas aquosos bifásicos compostos por PEG / K_2HPO_4 para particionar um plasmídeo vetor do gene da fibrose cística. O plasmídeo foi extraído usando PEG de massa molar 200 – 8000 Da. A massa total dos sistemas era de 20, 40 e 60% para avaliar a concentração de plasmídeo lisado em cada sistema. O DNA do plasmídeo migrou para a fase superior quando foi usado o PEG de massa molar de 400 Da. A fase inferior era preferida quando PEG de maior massa molecular eram usados.

1.2.3. Diagrama de Equilíbrio

Na realidade, um diagrama de fases é capaz de descrever a composição das fases que se encontra em equilíbrio, sob certas condições de temperatura e pressão, sendo possível também conhecer a quantidade relativa de cada fase que está presente no sistema (KOSTER, 2004).

Segundo NASCIMENTO (2003), um diagrama de fases pode ser representado por um diagrama triangular ou retangular. No digrama triangular, a composição dos componentes que formam o sistema está representada nos eixos do triângulo equilátero e a soma das coordenadas de cada ponto é sempre 100%. A composição de cada componente pode ser representada em porcentagem %(m/m), podendo ser fornecida em qualquer outra unidade. O tipo mais comum de diagrama é o na forma retangular (cartesiano). No eixo vertical deste diagrama, usualmente é representado a composição em água do componente puro presente na fase superior; no eixo horizontal se representa a concentração, em água, do componente puro presente em maior quantidade na fase inferior. A soma da composição de cada componente do sistema também será 100%. A Figura 1 representa o diagrama de fase de forma triangular e retangular.

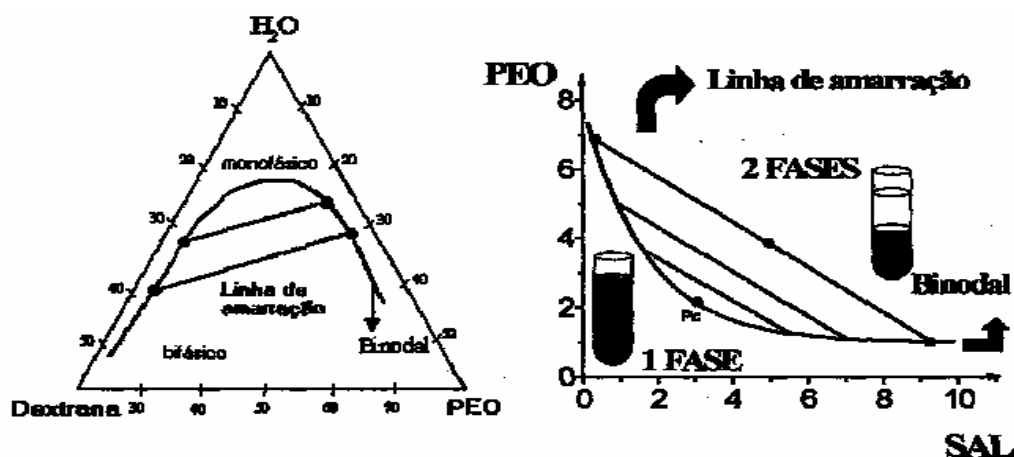


Figura 1 - Diagrama de fases expresso em coordenadas triangulares e retangulares.

Segundo ZASLAVSZY (1995), um diagrama de fases é composto pela curva binodal, que representa a concentração mínima dos três componentes presentes no sistema, que é necessária para a formação das duas fases, e pelas linhas de amarração que unem as composições do ponto de mistura (ou

composição global) e das fases em equilíbrio. Os pontos de mistura, representados na região abaixo da curva binodal, formam sistemas homogêneos e acima da curva formam duas fases imiscíveis que coexistem. Na Figura 2 representa um diagrama de fases para um sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{PEG 4000}$ a 5°C .

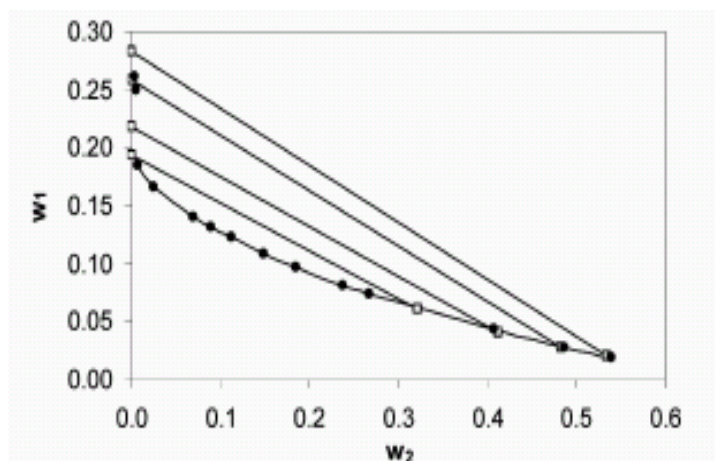


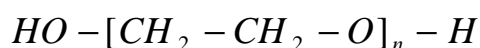
Figura 2 – Diagrama de fases para um sistema polietileno glicol 4000/sulfato de lítio+ água, a 5°C (GRABER et al., 2004).

1.2.3.1. Componentes das fases

1.2.3.1.1. Polietileno glicol (PEG)

É obtido a partir do etileno (eteno). Possui alta tolerância à umidade e ao ataque químico, mas tem baixa resistência mecânica. O polietileno é um dos polímeros mais usados pela indústria, sendo muito empregado na fabricação de folhas (toalhas, cortinas, invólucros, embalagens, etc.), recipientes (sacos, garrafas, baldes, etc.), canos plásticos, brinquedos infantis, no isolamento de fios elétricos etc.

O poli (óxido de etileno) é um polímero linear que contém em sua cadeia a unidade monomérica $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ e grupos terminais $\text{R}=\text{OH}$ e $\text{R}' = \text{H}$. A estrutura da macromolécula pode ser representada como abaixo:



Segundo HARRIS(1992), o PEG possui propriedades de interesse em biotecnologia :

- É insolúvel em éter etílico e hexano;
- É solúvel em água, tolueno e em muitos outros solventes orgânicos;
- Pode ser usado para precipitar proteínas e ácidos nucleicos;
- Forma SABs com soluções aquosas de outros polímeros ou sais;
- É atóxico e foi aprovado pelo FDA(Food and Drug Administration) como um produto GRAS (“Generally Recognized as Safe”);
- É biodegradável;
- Não provoca a diminuição da atividade de materiais biológicos.

1.2.3.1.2. Sulfato de lítio

Segundo TABOADA (2002), o sulfato de lítio pode ser recuperado de soluções através da adição de agentes precipitantes (como anti-solventes), isso possibilita uma alternativa para a técnica de cristalização por congelamento e evaporação. O Li_2SO_4 possui solubilidade em torno de 35,64g/100ml em água a 18°C. Tem grande interesse tecnológico com aplicações na detecção de radiação a laser, como um elemento ótico de transmissão de imagens, na fabricação de cristais de alta resistência e na indústria farmacêutica. Em altas temperaturas, apresenta altos valores de condutividade iônica, tornando possível a sua aplicação na armazenagem de energia e em sistemas de conversão. São extremamente utilizados em SABs pela sua capacidade de induzir a separação de fases, interagindo com a macromolécula presente no sistema e causando uma mudança na conformação da molécula (DA SILVA, 2000). GRABER et al (2004) utilizaram sistemas contendo PEG 4000 + sulfato de lítio + água para determinar diagramas de equilíbrio líquido-líquido em diferentes temperaturas.

1.2.4. Aplicações dos Sistemas Aquosos Bifásicos

ZANELLA et al. (2002) estudaram a aplicação de Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) do tipo polietileno glicol (PEG)/sal na purificação da Lacase (p – difenol oxidase), uma fenol oxidase que cataliza a oxidação de várias

substâncias aromáticas e inorgânicas, particularmente fenóis utilizada no tratamento de efluentes papaleiros. Os SABs foram compostos de 14,02% de polietileno glicol 3350 (PEG 3350) e 11,05% de sal (tampão fosfato 2,0 mol, pH 7,0). Foram obtidos aumentos médios da atividade específica da lacase em 103,5% na fase inferior do sistema, significando um fator de purificação de duas vezes. Tais resultados indicaram que o sistema bifásico de fato permite a purificação desta enzima.

CAPEZIO et al. (2005) particionaram proteínas de soro do leite (albumina bovina, alfa lactoalbumina e beta lactoglobulina) e alfa-1 antitripsina em sistemas aquosos bifásicos preparados com polietileno glicol de massa molar 1000, 1500 e 3350 e fosfato de potássio. A Albumina bovina e alfa lactoalbumina se concentraram na fase superior rica em polietileno glicol com um coeficiente de partição de 10,0 e 27,0, respectivamente, enquanto a beta-lactoglobulina e alfa-1 antitripsina mostraram afinidade pela fase inferior rica em fosfato, com um coeficiente de partição de 0,07 e 0,01, respectivamente. Observaram que se aumentassem o pH médio induziam a um aumento do coeficiente de partição destas proteínas enquanto que se aumentassem a massa molecular do PEG induziam a diminuição do coeficiente de partição. O sistema composto por PEG1500 em pH 6,3 mostrou a melhor capacidade por recuperar a alfa-1 antitripsina com um rendimento de 80% e um fator de purificação entre 1,5 e 1,8 de uma mistura artificial das proteínas de soro de leite e alfa-1 antitripsina. Concluíram que o método era satisfatório para isolar proteínas expressas em leite transgênico.

GIRALDO-ZUÑIGA (2000) utilizou SABs composto por polietilenoglicol + fosfato de potássio para particionar as proteínas α -lactoalbumina e β -lactoglobulina do soro de queijo em um extrator Graesser. Foram obtidas separações satisfatórias das proteínas, concluindo que o PEG de massa molar 1500 foi o que apresentou o melhor particionamento para as proteínas do soro de queijo e que se aumentasse à massa molar do polímero isso proporcionava um aumento na concentração de alfa-lactoalbumina. Outras aplicações dos SABs estão representadas no Quadro 4.

Quadro 4. Aplicações dos SABs

Biomolécula	SAB
BSA	PEG+ Dex
Amiloglucosidase	PEG+ Na ₂ SO ₄
Fumarase	PEG+ FFP
Álcool desidrogenase	PEG+ HPS
<i>Escherichia coli</i>	PEG+ FFP
Â-galactosidase, lisozima	PEG+ Dex
BSA	PEG+ goma guar
à Ig, BSA, caseína	Dex+ goma guar
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	PEG+ MD

Fonte: Coimbra et al. (2003).

1.3. Propriedades Termofísicas dos Sistemas Aquosos Bifásicos

A preparação de SAB e o processo de extração envolvem basicamente as operações unitárias de mistura/dispersão e separação. Portanto, propriedades tais como viscosidade, tensão interfacial e densidade são importantes na formação e no tipo de aplicação de um SAB. Normalmente, para um sistema PEG-Dextrana (PEG-Dx) as densidades das fases estão em torno de 1,0 a 1,2 g/cm³ (HUSTEDT et al., 1985), e diferem entre si na faixa de 0,05 a 0,15 g/cm³ para um mesmo sistema. Para sistemas PEG-Maltodextrina (PEG-MD), estes valores estão situados em faixa semelhante (MACHADO, 1999).

Sistemas tipo polímero 1 e polímero 2 tendem a apresentar fases mais viscosas do que sistemas tipo polímero e sal (MACHADO, 1999). HUSTED et al. (1985) afirmam que as tensões interfaciais para sistemas PEG-Dx são normalmente muito baixas, da ordem de 10⁻¹ a 10⁻⁴ mN/m, embora ARQUETE (2000) tenha encontrado valores na faixa de 0,038 a 0,121 mN/m para sistemas compostos por PEG-MD.

Em geral, o processo de separação das fases, após um processo de mistura, ocorre com relativa lentidão devido à baixa tensão interfacial dos sistemas e às viscosidades elevadas das fases poliméricas (ZASLAVSKY, 1995). O processo de separação pode ocorrer em tanques de decantação ou em sistemas que promovem a separação sob a ação de forças externas (centrífugas e outros). Quando a separação é realizada em sistemas estacionários (apenas sob ação da gravidade) a sedimentação das fases é descrita

pela equação (1), conhecida como equação de Stokes (McCABE, 1993).

$$V_s = \frac{d^2 \Delta \rho}{18 \eta} g \quad (1)$$

em que V_s é a velocidade de sedimentação (m/s), d é o diâmetro médio da gota da fase dispersa (m), $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre as fases (kg/m^3), η é a viscosidade dinâmica da fase contínua ($\text{kg/m}^*\text{s}$) e g é a aceleração da gravidade (m/s^2). Ao usar uma centrífuga, a equação (1) é alterada e g é substituída pelo produto $r\omega^2$; r é o raio de rotação (m) e ω , a velocidade angular da centrífuga (rad/s) (HUSTED et al., 1985; MCCABE, 1993).

Tendo em vista as características físicas dos sistemas normalmente utilizados, a separação por decantação é comumente utilizada para os sistemas Polímero e Sal enquanto que para sistemas tipo Polímero 1 – Polímero 2 requerem preferencialmente o uso de centrífugas para uma separação rápida e eficiente (ZASLAVSKY, 1995).

1.3.1. Densidade

O conhecimento das propriedades volumétricas de soluções aquosas contendo macromoléculas e eletrólitos são de extrema importância na pesquisa de SABs. O entendimento das interações que envolvem soluto-solvente e soluto-soluto, mostrando como se encontra o estado conformacional da molécula de polímero na solução possibilita estimar o comportamento de um sistema aquoso bifásico. Medidas de densidade são relatadas por alguns autores na literatura entre eles:

RAHBARI-SISAKHT et al. (2003) determinaram as densidades de misturas binárias compostas por polietileno glicol (PEG) de massa molar 200, 300 e 6000, dissolvido em água e etanol e polipropileno glicol (PPG) de massa molar 2025 Da dissolvido em etanol nas temperaturas de (293,2, 308,2, 313,2, 318,2, 328,2, 333,2 e 338,2) K. Concluíram que as densidades do PEG 6000 + água a 293,2 K eram mais alta do que a 328,2 K e que o aumento da massa molar do polímero influenciava linearmente no aumento da densidade. Entretanto, se mantivessem a temperatura constante e variassem o solvente no

caso de PEG 300 + água ou etanol quem apresentava maiores valores de densidade eram as amostras de PEG 300 + água. Em relação ao PPG 2025 + etanol, fizeram um comparação entre este polímero e o PEG 300+ etanol a 338,2 K e observaram que o PEG 300 + etanol apresentava os maiores valores de densidade.

GONZÁLEZ-TELLO et al. (1994) determinaram as densidades de soluções aquosas binárias de PEG de massa molar 1000, 3350 e 8000 nas concentrações de (10-50)% m/m nas temperaturas de 277 e 298 K. Utilizaram, também, soluções aquosas binárias de $MgSO_4$ nas concentrações de (3- 20)% m/m. Concluíram que diminuindo a temperatura 277 K e aumentando a massa molar do PEG se obtinham os maiores valores de densidade.

ZAFARANI-MOATTAR et al. (1995) determinaram a densidade de várias soluções aquosas binárias compostas por PEG1000 + água e PEG 6000 Da + água nas temperaturas de (278,15, 308,15 e 318,15) K e de misturas ternárias compostas por PEG1000 + sal + água e PEG 6000 + sal + água com diferentes sais (K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 e $(NH_4)_2SO_4$) nas mesmas temperaturas. Concluíram que mantendo a temperatura constante das soluções binárias e aumentando a massa molar do polímero, aumentava-se a densidade, enquanto que nas misturas ternárias o aumento da concentração do polímero e do sal no sistema geravam aumento da densidade em uma mesma temperatura, quando a temperatura era aumentada e ocorria variação da concentração era observado menores valores de densidade.

SYNDER et al. (1992) determinaram a densidade de SABs compostos por PEG + sal + água com massas molares para o PEG (1000, 3350 e 8000) e vários tipos de sais (sulfato de magnésio, sulfato de sódio, carbonato de sódio, sulfato de amônia e fosfato de potássio) a 278,15 K. Concluíram que a viscosidade aumentava com o aumento da massa molar do PEG e que a densidade das fases aproximava-se com a densidade da água, influenciando no aumento do comprimento da linha de amarração do sistema.

ZAFARANI-MOATTAR e MEHRDAD (2000) determinaram densidades de soluções aquosas de sistemas PEG + sal a temperaturas de 25°, 35° e 45° C. Utilizaram PEGs de massa molar 2000 e 4000 e os sais ($NaHSO_4$, NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4). Concluíram que conforme aumentava a concentração do sal aumentava a densidade e conforme aumentava a temperatura diminuía a

densidade. Com relação ao PEG conforme aumentava a concentração aumentava a densidade e conforme aumentava a temperatura diminuía a densidade. As densidades a temperatura de 25° C para os sistemas Na₂HPO₄ + água e NaH₂PO₄ + água foram as mais baixas apresentadas no experimento. Verificaram, também, que o emprego de uma correlação matemática que explicasse o volume aparente molar de soluções infinitas para densidades de PEG + água, sal + água e PEG + sal + água era satisfatório, apresentando ótimos resultados.

1.3.2. Viscosidade

Segundo GUNDUZ (1996) a viscosidade das fases é uma variável importante para o projeto de equipamentos, usados em aplicações de escala industrial, onde grandes volumes devem ser manuseados e separados eficientemente. É uma variável importante, pois influencia diretamente nos processos de transferência de massa. São poucos os dados desta propriedade relatados na literatura de sistemas aquosos bifásicos.

LEE e TEJA (1990) determinaram a viscosidade cinemática de seis polímeros de séries homologas com variação no número de átomos de carbono como etileno glicol, di (etileno glicol), tri(etileno glicol), tetra (etileno glicol), penta (etileno glicol) e hexa (etileno glicol), nas temperaturas de 293 a 423 K. Observaram que a medida que se aumentava a temperatura, ocorria a diminuição dos valores da viscosidade em todas as variações de polímeros. Desenvolveram modelo de regressão não linear, com bom ajuste, que foi capaz de explicar a variação da viscosidade com as diferentes temperaturas e os diferentes números de átomos de carbono dos polímeros.

CRUZ et al. (2000) determinaram a viscosidade de polímeros com massas molares de PEG 200, 400, 600, 1000,1500 e 3350, nas temperaturas de 293,15 a 313,15 K. Observaram que à medida que se aumentava à massa molar do polímero, os valores da viscosidade aumentavam. Propuseram modelos matemáticos para correlacionar o efeito da temperatura com a variação de massa molar dos polímeros e obtiveram um bom ajuste dos dados experimentais.

NINNI et al. (2003) determinaram a viscosidade cinemática de várias misturas aquosas contendo PEG com diferentes massas molares (200 a

10000) g/mol a várias concentrações e temperaturas. Observaram que aumentando os valores da massa molar e da temperatura de cada polímero, aumentavam-se os valores da viscosidade. Utilizaram a equação de Kumar's para correlacionar à viscosidade das misturas de PEG, descobrindo que o número de moléculas de água que rodeavam as moléculas de PEG, variavam de acordo com a técnica experimental usada entre elas: (condutividade, calorimetria, espectrofotometria e viscosidade).

MEI et al. (1995) utilizaram PEGs de massa molar 1000, 2000, 4000, 6000 e 20000, na presença de fosfato de potássio e sulfato de amônia a 20^o C. Nessa temperatura, eram determinadas as viscosidades das soluções binárias de PEG + água e da mistura ternária composta por PEG + fosfato de potássio + água e PEG + sulfato de amônia + água. Concluíram que a viscosidade geralmente aumentava com o aumento da concentração do PEG e da massa molar do PEG e que aumentando a concentração do polímero ou do sal no sistema ternário produzia um aumento da linha de amarração (TLL). Entretanto, quando se aumentava a massa molar do polímero no sistema PEG + sulfato de amônia + água, ocorria uma diminuição no comprimento da linha de amarração, ocorrendo o mesmo comportamento para o sistema PEG + fosfato de potássio + água.

1.3.3. índice de Refração

O conhecimento deste parâmetro físico em soluções aquosas de sal e agentes biológicos é de grande importância nas aplicações de técnicas bioquímicas. Modificações químicas podem ser detectadas através das medidas do índice de refração. Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para medir o índice de refração em líquidos, sendo mais comumente utilizado o refratômetro. Na literatura, são descritos alguns trabalhos com PEG e sal utilizando este método.

GRABER et al. (2002) mediram o índice de refração de uma mistura ternária composta por PEG + NaNO₃ + água, nas temperaturas de (15-40^o C) e concentrações de (3 a 24)% m/m para o NaNO₃ e PEG (massa molar 4000). Os valores obtidos foram (1,3540 a 1,3560); (1,3533 a 1,3788); (1,3524 a 1,3542); (1,3515 a 1,3764); (1,3506 a 1,3751); (1,3498 a 1,3513)

respectivamente para (15°, 20°, 25°, 30°, 35° e 40°)C. Concluíram que conforme aumentavam a concentração das frações molares de PEG e de sal no sistema ocorria um aumento do índice de refração, sendo observado este comportamento nas seis temperaturas de trabalho.

GRABER et al. (2004) mediram o índice de refração de um sistema composto por PEG 2000 + carbonato de sódio+ água a quatro temperaturas diferentes (293,15 – 308,15) K. As concentrações variaram de (0 a 7)% m/m para o carbonato de sódio e de (0 a 40)% m/m para o PEG. Concluíram que o índice de refração sempre diminui com o aumento da temperatura e que se aumentando a fração de massa do PEG ou do sal na mesma temperatura, ocorria o aumento do índice de refração.

1.3.4. Condutividade elétrica

A condutividade de uma solução eletrolítica é a expressão numérica quantitativa da sua capacidade de transportar a corrente elétrica. Ela é definida como sendo o inverso da resistência elétrica de 1cm^3 do líquido a uma temperatura de 25°C. O transporte de cargas nas soluções eletrolíticas é realizado por íons, ou seja, todos os íons presentes na solução participam do transporte. Desta forma, pode-se dizer que a condutividade fornece uma informação global dos componentes da solução. Ácidos bases e sais inorgânicos são bons condutores de corrente elétrica, ao passo que substâncias orgânicas, que não se dissociam em solução (polímeros, benzina, açúcares, por exemplo), não são condutores. Na literatura, há poucos dados relatados sobre condutividade elétrica.

BULL e BREESE (2004) tentaram descrever a condutância elétrica de uma suspensão de copolímero de estireno divinilbenzeno, utilizando como solução padrão para calibrar o eletrodo o NaCl. A condutividade da suspensão foi predita pela equação de Maxwell e Fricke. Entretanto, essa equação mostrou-se empírica para descrever com certa precisão os resultados experimentais. A resistividade intrínseca das suspensões foi definida como $(1 - R_1/R)/C$ onde R_1 é a resistividade média da dispersão é R da suspensão; C é a concentração das partículas em g/mL. Concluíram que a resistividade é

dependente da natureza do eletrólito.

ISONO (1984) estudou a condutividade elétrica, a densidade e a viscosidade de soluções aquosas de metais alcalinos tais como: LaCl_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr , KNO_3 , KBr e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ que foram medidos de (15 a 55) °C. Descobriu que ao usar um modelo polinomial como o da equação 2, era possível calcular com precisão os coeficientes de densidade(ρ), viscosidade(η) e condutividade(κ).

$$Y_{\Theta} = Y_{25} + a_1(\Theta - 25)^2 + a_2(\Theta - 25)^3 \quad (2)$$

onde $Y \equiv (r, h, k)$, onde Y é a condutividade elétrica, Θ é a temperatura e a_1 e a_2 são parâmetros do modelo.

GRABER et al. (2004) mediram a condutividade elétrica de misturas ternárias de PEG 2000 + carbonato de sódio + água, em quatro temperaturas diferentes (293,15 – 308,15) K. As concentrações variaram de (0 a 7)% m/m para o carbonato de sódio e de (0 a 40)% m/m para o PEG. Concluíram que a condutividade elétrica aumentava com o aumento das concentrações do sal, mantendo constantes os valores da concentração do polímero no sistema, mas quando as concentrações de polímero aumentavam e as concentrações do sal ficavam constantes, a condutividade elétrica diminuía. Entretanto, quando a temperatura do sistema era aumentada aumentava-se a condutividade do sistema.

1.3.5. Condutividade térmica e Capacidade calorífica

A condutividade térmica depende principalmente da composição do produto, incluindo a presença de espaços vazios e do grau de homogeneidade estrutural. A condutividade térmica de um material, de acordo com RAO E RIZZI (1994), é a medida da sua capacidade para conduzir calor. No caso de condução unidimensional de calor, a equação proposta por Fourier (OZISIK, 1977) é conhecida como a equação fundamental de transferência de calor e exprime a relação da condutividade térmica com a transferência de calor e a temperatura.

O calor específico é significativamente afetado pela quantidade de água presente no material e pelo estado físico desta água (LEWIS, 1993). É entendido como a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura de uma unidade de

massa, sendo, portanto, fundamental para se determinar a quantidade de energia a ser adicionada ou removida nos processos de aquecimento e resfriamento.

TELIS-ROMERO et al. (1998) determinaram o calor específico, condutividade térmica, difusividade térmica e a densidade em suco de laranja nacional com diferentes concentrações de água (0,34 a 0,73)% m/m, utilizando temperaturas que variavam entre (0,5 – 62)°C. Concluíram que o aumento do calor específico cresce linearmente com o aumento da concentração de água e que conforme se aumentava a temperatura e a concentração da água, aumentava-se os valores da condutividade térmica. Entretanto, em maiores temperaturas com acréscimo da concentração da água era observada uma diminuição da densidade.

DIGUILLO et al. (1990) determinaram a condutividade térmica de polietileno glicol nas temperaturas de 295 a 480 K. Os sistemas binários medidos foram etileno glicol + tri (etileno glicol), di (etileno glicol) + tri (etileno glicol) e di (etileno glicol) + hexa (etileno glicol). Os dados experimentais foram calculados através um modelo de regressão não linear. Observaram que a condutividade térmica diminuía com aumento do tamanho da cadeia do polímero, que os glicóis estudados apresentavam instabilidade térmica nas temperaturas estudadas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

2.1.1. Reagentes

- Polietileno glicol 4000 g/mol (ISO FAR, Brasil)
- Sulfato de lítio (VETEC, Brasil)

2.1.2. Equipamentos utilizados para a medição das propriedades termofísicas

Viscosidade

As viscosidades das amostras foram determinadas em um viscosímetro do tipo Ostwald (Cannon- Fenske). As Figuras 3, 4 mostram um banho termostático conectado ao aparelho medidor de viscosidade digital. As

amostras eram colocadas no capilar de Ostwald e o aparelho, após a estabilização da temperatura apropriada, era programado para fazer o escoamento das amostras em triplicata.



Figura 3. Viscosímetro de Ostwald digital.

Os capilares utilizados na determinação da viscosidade foram de seguintes números (100, 150 e 200), possuindo os seguintes diâmetros Φ_i (mm) 0,63, 0,77 e 1,01 respectivamente. A Figura 4 representa um capilar de Ostwald. É o mais simples de todos. Para garantir a reprodutibilidade das medidas é necessário usar exatamente o mesmo volume de solução para todas as medidas.



Figura 4. Capilar Ostwald dentro de um banho termostático.

Densidade

As densidades das amostras foram determinadas através do uso do picnômetro. Foi utilizado um picnômetro de 10 cm³ para todas as amostras. A Figura 5 apresenta um picnômetro de vidro.



Figura 5. Picnômetro de vidro.

Índice de Refração

Para o índice de refração foi utilizado o refratômetro (Abbe refractometer, Analytikjena). Este aparelho foi conectado a um banho termostático (Thermo Haake C10-B3) que permitia o controle da temperatura com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Figura 6 mostra o aparelho conectado a um banho termostático.

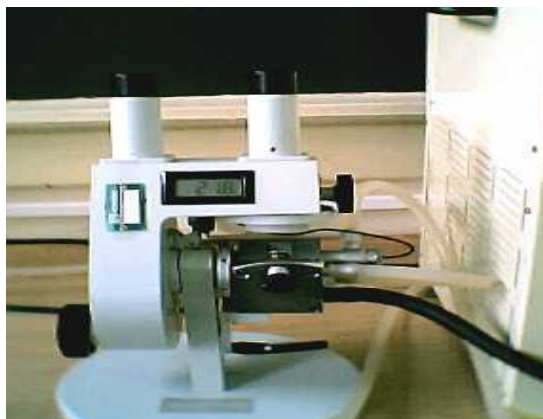


Figura 6. Refratômetro de ABBE.

Condutividade Elétrica

A Figura 7 mostra o Condutivimetro Orion (Modelo 145, Brasil) que foi utilizado para realizar as medidas de condutividade elétrica das soluções binárias e das soluções ternárias.



Figura 7. Condutivimetro (Modelo Orion-145, Brasil).

2.2. Métodos

2.2.1. Metodologia empregada para soluções binárias:

As soluções binárias foram compostas por PEG 4000 (ISO FAR, Brasil) e água, em concentrações que variaram de (5 a 50)% m/m e Sulfato de lítio (VETEC, Brasil) e água, em concentrações que variaram de (5 a 20)% m/m. Todas as misturas foram preparadas numa balança analítica (Denver Instrument, M-310, USA), com incerteza de $\pm 0,0001$ mg. O pH da solução de sulfato de lítio foi ajustado para 7,0 no medidor de pH (GEHA-KA, Modelo-Digital PG-1000, Brasil). Todos os experimentos foram repetidos duas vezes, sendo que cada determinação foi realizada três vezes. Foram realizadas medidas de viscosidade cinemática (ν), de densidade (ρ), índice de refração (n_D) e condutividade elétrica (k), nas temperaturas de (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K.

2.2.2. Metodologia empregada para soluções ternárias:

Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) foram formados a partir de uma solução estoque de PEG (55% m/m) e de sal (26,5% m/m) em uma célula de equilíbrio para uma massa total do sistema de 60 g. Os valores do pH das soluções de sulfato de lítio eram próximos de 7 não precisando de ajustes. Todas as soluções foram preparadas usando uma balança analítica (Denver Instrument, M-310, USA) com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. A mistura foi agitada manualmente por 5 minutos e então centrifugada (Eppendorf, 5804, Alemanha) a 2000g por 20 minutos, para acelerar a separação das fases. O sistema foi mantido em repouso por 24 horas na temperatura desejada, em banho termostático (TECNAL, TE-184, Brasil) com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. As fases do sistema foram separadas, retirando cuidadosamente a fase superior, deixando uma interface de 0,5 cm e em seguida introduzindo uma seringa de 20 cm^3 para a colheita da fase inferior, deixando esta fase no banho por mais 1 hora. Após as fases terem sido separadas, foram realizadas medidas de viscosidade cinemática (ν), de densidade (ρ), índice de refração(n_D) e condutividade elétrica(k). Todos os experimentos foram repetidos duas vezes, sendo que cada determinação foi realizada três vezes, nas temperaturas de (278,15 , 298,15 , 308,15 e 318,15) K.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTSSON, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*. Ed. John Wiley, 2nd Ed., New York, 1971.
- ALBERTSSON, P. A. *Partition of cell particles and macromolecules*. New York: John Wiley, 1960. 231p.
- ALBERTSSON, P. A. ; JOHANSSON, G.; TJERNELD, F. Separation processes in biotechnology. Aqueous two-phase separations. **Bioprocess Technol**, v.9,p.287-327,1990.
- ANTONIASSI, R. **Desadifcação de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos (CDR)**. Campinas: UNICAMP, 1996. 275p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- ARQUETE, D. A. R. **Emprego de Sistemas Aquosos Bifásicos na Purificação de Lactobacillus acidophilus H2B20 (Dados de Tensão Interfacial Para Sistemas Polietileno Glicol – Maltodextrina – Água)**. Relatório de Iniciação Científica, Viçosa, 2000.
- BOLOGNESE, B.;NERLI,B.; PICÓ, G. Application of the aqueous two-phase systems of ethylene and propylene oxide copolymer-maltodextrin for protein purification. **Journal of Chromatography B**, v.814, p.347-353, 2005.
- BRUIN, S. Phase equilibria for food product and process design. **Fluid Phase Equilibria**, v.158,160, p.657-671,1999.
- BULL, H.B.; BREESE, K. **Electrical conductance of protein solutions**. ABSTRACT. Department of Biochemistry, University of Iowa, 2004.
- CAPEZIO, L., ROMANINI, D., PICO, G. A., NERLI, B. Partition of whey milk proteins in aqueous two-phase systems of polyethylene glyco-phosphate as a starting point to isolate proteins expressed in transgenic milk. **J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci**, May 5; 819(1):25-31, 2005.
- COIMBRA, J.S.R. **Análise da eficiência de extração em colunas de discos rotativos na purificação de ácido láctico**. Campinas: UNICAMP, 1991. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- COIMBRA, J.S.R.; MAJOLA, F.; MEIRELLES, J. A. Dispersed Phase Hold-Up in a Perforated Rotating Disc Contactor (PRDC) Using Aqueous Two-Phase Systems. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.31, nº 2, p.277-280,1998.

- COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., BACKHURST, J.R., HARKER, J. H. **Chemical Engineering- Particle Technology and Separation Processes.** v.2, 4th rev.edition. Oxford: Butterwoeth Heinemann, 1996.
- CRUZ, M. S., CHUMPITAZ, L. D. A., ALVES, J. G. L. F., MEIRELLES, A. J. A. Kinematic viscosities of Poly(ethylene glycols). **J. Chem. Eng.Data** v. 45, p. 61-63, 2000.
- CUSACK, R.W., FREMAUX, P., GLATZ, D. A fresh look at liquid-liquid extraction. **Chem. Eng.**, v.98, n.2, p.66-76,1991.
- DA SILVA, L.H.M. **Uso da calorimetria em estudos físicos-químicos de processos responsáveis pela formação de sistemas líquidos bifásicos contendo poli(óxido de etileno).** Tese de (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas-Instituto de Química, 2000. 102 p.
- DIGUILLO, R.; TEJA, A. S. Thermal Conductivity of Poly(ethylene glycols) and Their Binary Mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, v.35, p. 117-121,1990.
- GIRALDO-ZUÑIGA, A. D. **Sistemas aquosos polietilenoglicol-sal: separação de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina do soro de queijo e hidrodinâmica em um extrator graesser.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 2000. 87p.
- GONZÁLES-TELLO, P., CAMACHO, F., BLÁZQUEZ, G. Density and Viscosity of concentrated aqueous solutions of polyethylene glycol. **J.Chem. Eng.Data**,v. 39, p. 611-614, 1994.
- GRABER, T.A.; GALVEZ, M.E.; GALLEGUILLOS, H.R.; IVAREZ-BENEDY, JAVIER. Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p.1661-1664, 2004.
- GRABER, T. A. ; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Model for the partition of metal ions in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography B**, 743, p.57-64, 2000.
- GRABER, T. A. ; GALLEGUILLOS, H. ; ASENJO, J. A. ; ANDREWS, B. A. Refractive index, density, and viscosity in the $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} +$ poly(ethylene glycol) system at various temperatures. **J. Chem.Eng. Data**, v.47, p.174-178, 2002.
- GUNDUZ, U. Evaluation of viscosities of polymer-water solutions used in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography B**, n.680, p. 263-266, 1996.

- GUNDUZ, U. Evaluation of viscosities of aqueous two-phase systems containing protein. **Journal of Chromatography B**, n.807,p. 157-161,2004.
- HARRIS, J. M. In **Poly(ethylene glycol) Chemistry**. Ed.; Plenum Press: New York, 1992.
- HUSTED, H., KRONER, K.H. and KULA, M-R., **Applications of Phase Partitioning in Biotechnology**, in: **Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Theory, Methods, Uses and Applications to Biotechnology**, ed's: Walter H., Brooks D.E. and Fischer, D., Academic Press, NY, p.529-587,1985.
- ISONO, T. Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-Earth Chlorides, LaCl_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr , KNO_3 , KBr , and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. **J.Chem. Eng.Data**, v. 29, p.45-52, 1984.
- KABIRI-BADR, M.; CABEZAS JR, H. A thermodynamic model for the phase behavior of salt-polymer aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.115, p.39-58,1996.
- KASAPIS, S; MORRIS, E.R.; NORTON, I.;CLARK,A.H. Phase equilibria and gelation in gelatin/maltodextrin systems-part I: gelatin of individual components. **Carbohydrate Polymers**, 21, p.243-248,1993.
- KIM, C. W.; RHA, C. Y. Interfacial tension of polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous two phase systems. **Phys.Chem. Liquid**, v. 38, p.25-43,2000.
- KIRINCIC, S.; KLOFUTAR,C. Viscosity of aqueous solutions of poly(ethylene glycol)s at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.155, p.311-325, 1999.
- KOSTER, JEAN. **Experimental Lab E3 Phase Diagram**. Fall.2004.
- LEE, R., TEJA, A. S. Viscosities of Poly(ethylene glycols). **J.Chem. Eng.Data**,v. 35, p. 385-387, 1990.
- LEWIS, M. J. **Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado**. Zaragoza: Acribia, 1993,494p.
- MACHADO, F. L. C. **Dados de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por poli(etileno glicol) + maltodextrina + água**. Tese M.S., Viçosa, 1999.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5 ed., McGraw-Hill, NY, USA,1993

- MEI, L-H. ; LIN, D-Q.; ZHU, Z-Q.; HAN, Z-X. Densities and viscosities of polyethylene glycol + salt+ water systems at 20° C. **J.Chem.Eng.Data**, v.40, p.1168-1171, 1995.
- NASCIMENTO, K. S. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos formados por copolímeros triblocos e sais de fosfato**. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia de Alimentos)- (Universidade Federal de Viçosa)-Minas Gerais, 2003.
- NINNI, L., BURD, H., FUNG, W. H., MEIRELLES, A. J. A. Kinematic viscosities of Poly(ethylene glycol) aqueous solutions. **J.Chem.Eng.Data**, v.48, p. 324-329, 2003.
- ÓZISIK, M. N. **Basic heat transfer**. Tokyo: McGraw-Hill, 1977. 572p.
- RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1994.531p.
- RAHBAR-SISAKHT, M., TAGHIZADEH, M., ELIASSI, A. Densities and Viscosities of binary mixtures of poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) in water and ethanol in the 293.15-338.15 K temperature range. **J. Chem. Eng.Data**, v. 48, p. 1221-1224, 2003.
- RIBEIRO, S. C., MONTEIRO, G. A., CABRAL, J. M., PRAZERES, D. M. Isolation of plasmid DNA from cell lysates by aqueous two-phase systems. **Biotechnol Bioeng**, May 20; 78(4): 376-384, 2002.
- RODRIGUES, L. R., VENÂNCIO, A., TEIXEIRA, J. A. Recovery of the protease peptone component 3 from cheese whey in Reppal PES 100/polyethylene glycol aqueous two-phase systems. **Biotechnol Lett**. Apr; 25(8): 651-655,2003.
- SHANG, Q. K.; LI, W.; JIA, Q.; LI, D. Q. Partitioning behavior of amino acids in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and phosphate buffer. **Fluid Phase Equilibria**,219, p.195-203,2004.
- SINHA, R., SINGH,S. P., AHMED, S., GARG, S.K.Partitioning of Bacillus alkaline protease in aqueous two-phase systems. **Bioresource Technology**, v.55, p.163-166,1996.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 497p.
- SUCHKOV,V.V.;GRINBERG, V.Ya.; TOLSTOGUSOV, V.B. Steady-State viscosity of the liquid. Two-phase disperse system water-casein-sodium alginate. **Carbohydrate Polymers**,v.1, issue 1,p.39-53,1981.

- SYNDER, S. M., COLE, K. D., SZIAG, D. C. Phase compositions, viscosities and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25° C. **J. Chem. Eng. Data**, 37 p, 268-274, 1992.
- TABOADA, M. E. Liquid-liquid and solid-liquid equilibrium of the 1-propanol + lithium sulfate + water system at 25, 35 and 45° C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 5111, p.1-11,2002.
- TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; YAMASHITA, F. Thermophysical Properties of Brazilian Orange Juice as Affected by Temperature and Water Content. **Journal of Food Engineering**, v.38, p.27-40, 1998.
- TREYBAL, R. E. **Extraction em fase liquida**. Toral, M. T. (tra.). México: UTEHA, 1968. 729p.
- VILTER, H. Aqueous two-phase extraction of plant enzymes from sources containing large amounts of tannins and anionic mucilages. **Bioseparation**, 1(3-4): 283-292, 1990;
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T., SALABAT, A; KABIRI-BADR, M. Volumetric properties of PEG + Salt + Water. **J.Chem.Eng.Data**, v. 40, p. 559-562, 1995.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; MEHRDAD, A. Measurement and correlation of density for PEG+ H₂O + NaHSO₄, NaH₂PO₄, and Na₂HPO₄ at three temperatures. **J.Chem.Eng.Data**, v.45, p.386-390,2000.
- ZANELLA L., DURÁN N. **Produção e semipurificação da enzima lacase através de sistemas aquosos bifásicos**. X congresso interno de Iniciação Científica da UNICAMP. 25-26 de setembro de 2002.
- ZASLAVSKY, B. Y. **Aqueous two-phase partitioning**. 1st Ed., New York: Marcel Dekker, 1995. 696 p.
- ZASLAVSKY, B. Y. **Aqueous Two-Phase Partitioning. Physical, Chemistry and Bioanalytical Applications**; Marcel Dekker Inc.:New York, 1995.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SOLUÇÕES BINÁRIAS COMPOSTAS POR POLIETILENO GLICOL 4000 + ÁGUA E SULFATO DE LÍTIO + ÁGUA

PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SOLUÇÕES BINÁRIAS COMPOSTAS POR POLIETILENO GLICOL 4000 + ÁGUA E SULFATO DE LÍTIO + ÁGUA

Resumo

Propriedades físicas e de transporte como viscosidade cinemática, densidade, índice de refração e condutividade elétrica de misturas binárias de polietileno glicol (PEG) 4000 + água e sulfato de lítio + água foram determinadas a (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K. As concentrações %(m/m) de PEG variaram entre 5% e 50% e as de sulfato de lítio entre 5% e 20%. Correlações matemáticas foram desenvolvidas para descrever o efeito da temperatura e da concentração sobre as propriedades estudadas. Um modelo linear de 1º grau foi adequado para o ajuste dos dados de densidade e índice de refração. As equações de regressão não linear foram usadas para o ajuste dos valores experimentais da viscosidade e da condutividade elétrica. Os valores preditos para viscosidade, densidade, índice de refração e condutividade elétrica do PEG 4000 e do sulfato de lítio apresentaram bons resultados quando comparados aos dados experimentais. Os valores experimentais das propriedades físicas variaram, para a solução de sal e PEG, respectivamente, entre (0,796 a 4,802) $10^{-6} m^2 / s$ e (1,197 a 36,661) $10^{-6} m^2 / s$ para a viscosidade cinemática; (1031,976 a 1186,480) $kg \cdot m^{-3}$ e (998,969 a 1094,880) $kg \cdot m^{-3}$ para a densidade; (1,3390 a 1,3700) e entre (1,3360 a 1,4100) para o índice de refração; (13,387 a 62,458) $mS \cdot cm^{-1}$ e (0,009 a 0,143) $mS \cdot cm^{-1}$ para a condutividade elétrica.

Introdução

Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são geralmente compostos por uma solução de água e polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos estruturalmente diferentes (polietileno glicol, dextrana) ou de um polímero e um sal (sulfato de amônia, fosfato de potássio). A existência de concentrações acima de certo ponto crítico desses componentes promove a separação das fases espontaneamente, resultando em duas fases enriquecidas respectivamente com um dos componentes¹.

O sucesso dos sistemas aquosos bifásicos para extração de biomoléculas depende da habilidade que se tem em manipular a composição das fases para se obter um coeficiente de partição (K) e seletividade adequadas do material que se deseja particionar. Sendo assim, alguns aspectos importantes devem ser considerados para a formação de um sistema aquoso bifásico, como: a) a escolha do polímero, a concentração de polímeros, massa molar do polímero; b) escolha do sal e a concentração do sal; c) modificações químicas que podem ocorrer em um polímero quando este interage com material de interesse². Há uma grande variedade de SABs constituídos de polímeros e sais e um dos maiores interesses práticos destes sistemas está na possibilidade de formação de fases com o polietileno glicol (PEG) e sais inorgânicos, uma vez que estes sistemas oferecem um baixo custo operacional, não é tóxico e nem inflamável³.

Os polietileno glicóis são quimicamente e industrialmente importantes, ampliando sua aplicação na manufatura de explosivos, como solventes não congelantes, agentes higroscópicos, plasticidas e lubrificantes. Com a grande variedade de aplicações desses glicóis, faz-se necessário obter dados de propriedades-físicas dessa substância⁴. A escolha do polímero encontra-se no fato de que os glicóis são os mais estudados e utilizados nas aplicações dos SABs. O sal (Li_2SO_4) foi selecionado pela sua capacidade de induzir a formação de SABs.⁵

Para o emprego de SABs na separação de biomoléculas, em larga escala, torna-se necessário o uso de equipamentos em operação contínua. Conhecimento de dados de equilíbrio de fases e propriedades físicas das fases é necessário para o desenvolvimento de processos de aplicação dos SABs.

Entretanto, nem sempre é viável realizar medidas de propriedades físicas e de transporte em todas as condições de interesse, e conseqüentemente alguns modelos matemáticos têm sido propostos^{6,16}.

Mohsen-Nia et al.²³ mediram a densidade, viscosidade cinemática e índice de refração de soluções aquosas de polietileno glicol (PEG) de massa molar 1000 e 10000 nas temperaturas de (298,15, 308,15, 313,15, 318,15, 323,15 e 328,15) K. Foram propostas correlações matemáticas polinomial de primeira ordem para predição dos dados experimentais em função da fração de massa e temperatura.

Rahbari-Sisakht et al.²⁴ determinaram a viscosidade e a densidade de misturas binárias compostas por PEG dissolvido em água e álcool e propileno glicol dissolvido em água e álcool.

Gonzáles-Tello et al.⁸ determinaram a viscosidade e densidade de soluções aquosas concentradas de PEG (10-50)%. Os valores de densidade apresentaram variação linear com a concentração de PEG. Os mesmos autores verificaram correlação linear entre a viscosidade da solução aquosa de PEG e a concentração de MgSO₄ em mistura de PEG, MgSO₄ e H₂O.

Zafarani-Moattar e Salabat²⁵ determinaram a densidade de várias soluções compostas de PEG com diferentes sais (K₂HPO₄, KH₂PO₄, Na₂SO₄, Na₂CO₃ e (NH₄)₂SO₄) a temperaturas de (298,15, 308,15 e 318,15) K.

Graber et al.²⁰ estudaram a condutividade elétrica de sistemas contendo carbonato de sódio + polietileno glicol+ água a temperaturas de (293,15 a 308,15) K. Foi observado que se mantendo constante a concentração do polímero e aumentando a concentração do sal, promoviam um aumento na condutividade elétrica do sistema. Entretanto, a condutividade elétrica diminuía com o aumento das concentrações do PEG quando se mantinha constante a concentração do sal. Concluíram que isto ocorria devido ao tamanho da molécula do PEG, esta era capaz de se enovelar com as outras moléculas existentes na solução, diminuindo o movimento molecular das moléculas iônicas no sistema.

Telis-Romero et al.¹⁴ mediram a viscosidade de soluções binárias compostas por PEG 1500 + água e fosfato de potássio + água em concentrações que variaram de (10 a 22)% m/m e de (10 a 20)% m/m respectivamente. Obtiveram um desvio padrão de 7,06 e 5,14 para a solução

aquosa de PEG+ água e PEG+ sal, respectivamente. Os valores de AAD/% foram 1,15 para PEG+ água e de 0,07 para PEG+ sal. Concluíram que o modelo matemático escolhido mostrou uma ótima predição dos dados experimentais.

O objetivo desse trabalho foi determinar as propriedades físicas densidade, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica de uma solução aquosa binária composta por polietileno glicol (PEG) 4000 + água e sulfato de lítio + água. Correlações matemáticas foram empregadas para predição das propriedades físicas estudadas em função da concentração e da temperatura.

Seção Experimental

Materiais. As soluções binárias foram compostas por PEG 4000 (ISO FAR, Brasil) e água, em concentrações que variaram de (5 a 50)% m/m e Sulfato de lítio (VETEC, Brasil) e água, em concentrações que variaram de (5 a 20)% m/m. Todas as misturas foram preparadas numa balança analítica (Denver Instrument, M-310, USA), com incerteza de $\pm 0,0001$ mg. O pH da solução de sulfato de lítio foi ajustado para 7,0 no medidor de pH (GEHA-KA, Modelo-Digital PG-1000, Brasil). Todos os experimentos foram repetidos duas vezes, sendo que cada determinação foi realizada três vezes, nas temperaturas de (278,5, 298,15, 308,15 e 318,15) K. O delineamento experimental para o sistema PEG + água seguiu um modelo de planejamento fatorial 4x6 (quatro temperaturas e seis concentrações), enquanto que para o sistema sal + água, o delineamento foi um fatorial 4x4 (quatro temperaturas e quatro concentrações). As análises estatísticas foram feitas usando o pacote estatístico SAS® versão 8.0.^{17,18}

Procedimentos

As medidas de densidade (ρ) foram determinadas, utilizando um picnômetro de 10 mL. As amostras foram pesadas usando uma balança analítica (Denver Instrument, M-310, USA) com incerteza de $\pm 0,0001$ g. A densidade da água nas diferentes temperaturas de trabalho foi também

determinada visando a calibração do picnômetro.

As medidas de viscosidade cinemática (ν) foram determinadas em um Viscosímetro de Ostwald (Cannon-Fenske, Alemanha) cuja calibração foi realizada pelo fabricante, indicando erros de medidas em torno de 0,01%. O volume das soluções usadas no viscosímetro foi de 10 cm³. O viscosímetro de Ostwald foi imerso em um banho termostático (TECNAL, TE-184, Brasil) com capacidade de manter a temperatura ajustada com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

As medidas de índice de refração foram realizadas em refratômetro de ABBE (Abbe refractometer, Analytikjena). Foram feitas no mínimo três leituras para cada composição. O aparelho, previamente calibrado com água destilada, foi conectado a um banho termostático (Thermo Haake C10-B3), que permitiu o controle da temperatura com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

As medidas de condutividade elétrica foram feitas utilizando um Condutivímetro ORION (Modelo-145, Brasil). O eletrodo foi calibrado com solução de KCl e as medidas foram obtidas em $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ com incerteza de $\pm 0,038 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. O Condutivímetro ORION foi acoplado a um banho termostático (TECNAL, TE- 184) com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão

Viscosidade

A Tabela 1 apresenta os valores experimentais de viscosidade nas temperaturas de (278,15, 298,15, 308,15 e 318,15) K, das misturas binárias de sulfato de lítio + água e PEG+ água. Para a viscosidade cinemática da mistura binária de PEG + água e Sulfato de lítio + água, foi usada a equação baseada na proposta de Gonzáles- Tello et al.⁸.

$$\nu / 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s} = P_1 \exp\left(\frac{P_2 + P_3 w}{T / \text{K} - P_4}\right) \quad (1)$$

onde ν é a viscosidade cinemática da solução, w é a fração de massa do polímero ou do sal e T é a temperatura do sistema. Os parâmetros P_1, P_2, P_3 e P_4 do modelo foram determinados por regressão não linear e encontram-se na Tabela 2, juntamente com os valores do desvio padrão (SD) e

o desvio absoluto médio (AAD), calculados segundo a equação 2 e 3, respectivamente:

$$AAD = \left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{|\mathbf{n}_{exp,i} - \mathbf{n}_{cal,i}|}{\mathbf{n}_{exp,i}} \right) \right] \times \frac{100}{m} \quad (2)$$

$$SD = \left[\frac{\sum_{i=1}^m (\mathbf{n}_{exp,i} - \mathbf{n}_{cal,i})^2}{(m - p)} \right] \quad (3)$$

Em que \mathbf{n}_{exp} e \mathbf{n}_{cal} são os valores da viscosidade cinemática experimentais e calculados, respectivamente; m é o número de pontos experimentais, e P é o número de parâmetros ajustados.

Tabela 1. Viscosidade das soluções aquosas de sulfato de lítio (1) e de PEG 4000 (2)

T / K	w_1	$\mathbf{n}_1 \cdot 10^6 / m^2 \cdot s^{-1}$	T / K	w_2	$\mathbf{n}_2 \cdot 10^6 / m^2 \cdot s^{-1}$
278,15	0,049	1,915	278,15	0,050	3,659
278,15	0,050	1,925	278,15	0,052	3,446
278,15	0,099	2,427	278,15	0,101	5,448
278,15	0,101	2,443	278,15	0,100	5,716
278,15	0,149	3,329	278,15	0,200	14,403
278,15	0,152	3,341	278,15	0,200	14,176
278,15	0,199	4,796	278,15	0,300	36,661
278,15	0,203	4,802	278,15	0,300	35,933
298,15	0,049	1,295	298,15	0,050	1,828
298,15	0,050	1,281	298,15	0,052	1,815
298,15	0,099	1,422	298,15	0,101	2,912
298,15	0,101	1,420	298,15	0,100	2,899
298,15	0,149	1,912	298,15	0,200	7,815
298,15	0,152	1,902	298,15	0,200	7,741
298,15	0,199	2,628	298,15	0,300	17,466
298,15	0,203	2,592	298,15	0,300	16,793
308,15	0,049	0,994	308,15	0,050	1,458
308,15	0,050	0,964	308,15	0,052	1,462
308,15	0,099	1,189	308,15	0,101	2,409
308,15	0,101	1,197	308,15	0,100	2,407
308,15	0,149	1,562	308,15	0,200	5,922
308,15	0,152	1,565	308,15	0,200	5,893
308,15	0,199	2,081	308,15	0,300	13,09
308,15	0,203	2,043	308,15	0,300	13,059
318,15	0,049	0,801	318,15	0,050	1,205
318,15	0,050	0,796	318,15	0,052	1,197
318,15	0,099	0,987	318,15	0,101	1,883
318,15	0,101	0,984	318,15	0,100	1,874
318,15	0,149	1,253	318,15	0,200	4,670
318,15	0,152	1,256	318,15	0,200	4,692
318,15	0,199	1,656	318,15	0,300	9,951
318,15	0,203	1,652	318,15	0,300	9,903

Tabela 2. Valores dos parâmetros da equação 1

Sistema	P_1	P_2	P_3	P_4	AAD/%	SD/ $10^{-6} m^2 / s$
PEG + water	0.023	826.166	17.230	95.281	6,672	0,283
Li ₂ SO ₄ + water	0.051	423.596	8.207	147.570	3,064	0,073

A Figura 1 apresenta os valores experimentais e preditos da viscosidade das soluções de sulfato de lítio e PEG, indicando um ajuste com valor de R^2 próximo de 1 e uma distribuição aleatória entre os valores observados e preditos em torno da reta $y = x$. Embora a maioria dos modelos matemáticos existentes tenham sido propostos para correlacionar a viscosidade de soluções de polímeros, a maioria dos trabalhos existentes na literatura são compostos por PEG ou dextrana⁸⁻¹¹.

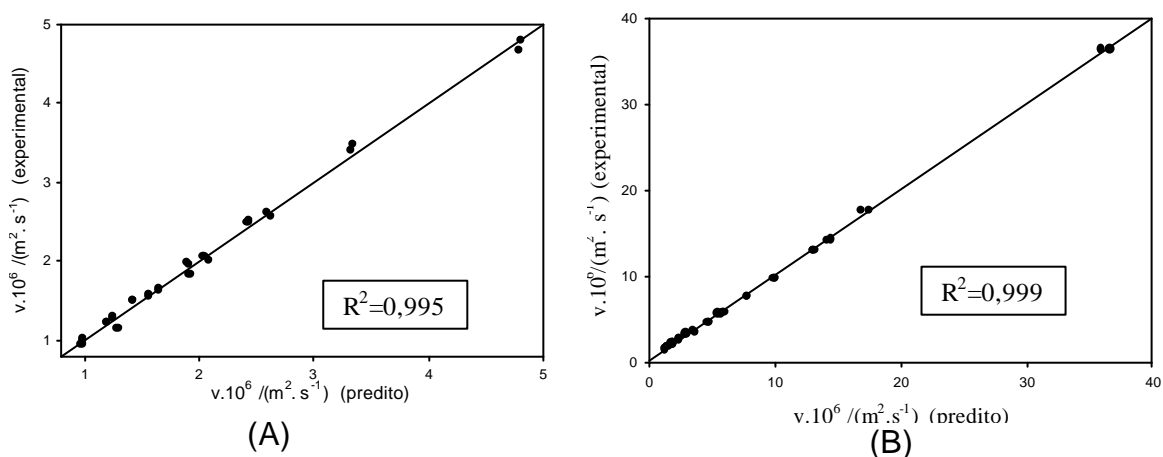


Figura 1 - Valores observados versus preditos da viscosidade cinemática da solução aquosa de Sulfato de lítio (A) e PEG 4000 (B).

O desvio médio absoluto (AAD)/% foi de 6,672 para a solução aquosa de polímero e de 3,064 para a solução aquosa de sal. O desvio padrão (SD)/ $10^{-6} m^2 / s$ foi de 0,283 para a solução aquosa de polímero e de 0,073 para a solução aquosa de sal.

A Figura 2 apresenta o comportamento da viscosidade do sal e do PEG, com relação a variação de concentração e de temperatura. Observa-se um aumento da viscosidade com o aumento da concentração em ambas as soluções, embora o efeito para a solução polimérica seja mais pronunciado. Por outro lado, observa-se que o aumento da temperatura do sistema leva a

uma diminuição da viscosidade das soluções, com maior impacto sobre a solução polimérica.

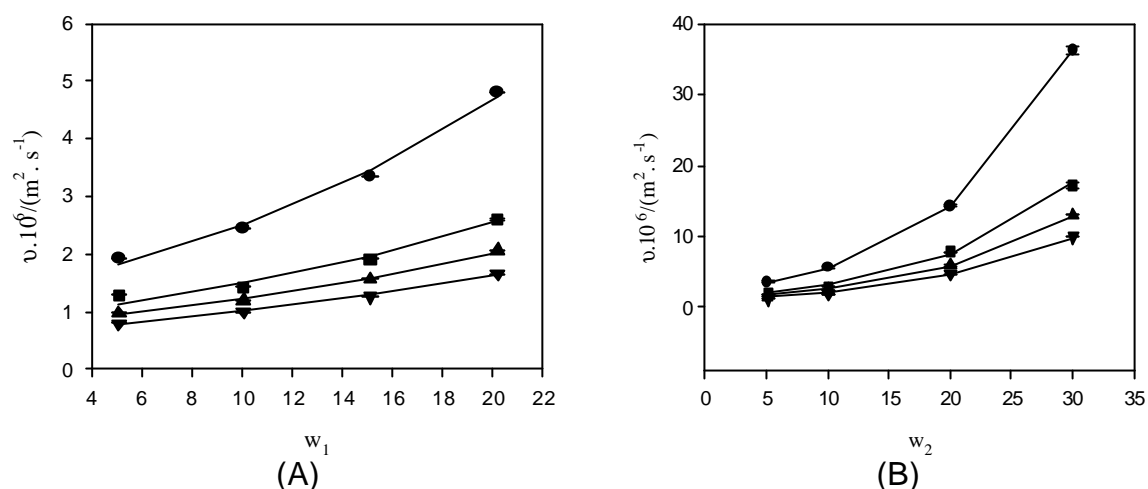


Figura 2 - Efeito da temperatura e da concentração do Sulfato de Lítio (A) e PEG 4000 (B) sobre a viscosidade das soluções salina e polimérica: () T= 278,15 K; () T= 298,15K; () T= 308,15 K; () T= 318,15 K.(-)predito

O comportamento da viscosidade tem uma relação logarítmica com o aumento da composição do Sulfato de lítio e do PEG, como descrito na literatura⁸⁻¹⁰. No caso da solução polimérica, é observado que o aumento da concentração do polímero em baixas temperaturas, leva a um maior valor de viscosidade. Entretanto, com o aumento da temperatura, observa-se o decréscimo nos valores da viscosidade. Staudinger et al.¹⁹ afirmam que polímeros com alta massa molar possuem a capacidade de aumentar a viscosidade de um líquido na qual eles estejam dissolvidos, até mesmo quando presente em baixas concentrações. Isto é explicado, naturalmente, pela característica volumosa de um polímero e pela capacidade que esta molécula tem em se enovelar randomicamente ao longo da cadeia molecular.

Poucos dados têm sido reportados na literatura sobre propriedades físicas e de transporte sobre sistemas aquosos contendo PEG e sal. Alguns trabalhos como de Graber et al.²⁰ utilizaram o PEG 2000 com concentrações que variaram de 0 até 40% m/m em viscosímetro automático do tipo Schott-Gerate AVS 310 laser. Demonstraram que a viscosidade sempre diminui com o aumento da temperatura e que este parâmetro aumenta com o aumento da concentração do PEG ou do sal.

Cruz et al.⁷ afirmam que para PEGs de massa molar de 200, 400, 600, 1000 e 1500, pode-se utilizar concentrações de até 50% (m/m), enquanto que PEGs com massa molar de 3350, as concentrações ideais giram em torno de 30% (m/m) e que ao utilizarem PEGs de 8000 e 10000, as concentrações não deveriam ultrapassar a 25% (m/m).

No presente trabalho foram usadas concentrações entre de 5% a 50% (m/m) de PEG 4000, mas foi observado tempos de escoamentos, no capilar, extremamente elevados para concentrações de 40% e 50%, resultando em valores de viscosidade acima de $240,809 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$. Albright et al.²¹, usando a equação de Martin para estimar a viscosidade de PEG 2000 + água a 298.15K, nas concentrações do PEG entre (10 20 e 30)% m/m, obtiveram desvios absolutos em torno de $0,07 \text{ mPa.s}$. Quando incluíram uma concentração de 40% m/m, os desvios aumentaram para $0,5 \text{ mPa.s}$. Kirincic and Klofutar²² apresentaram uma equação do tipo polinomial para viscosidade específica de soluções aquosas de PEG 2000 a 298,15K, válida para concentrações de PEG menores do que 15% m/m. Os valores da viscosidade obtidos para concentração de 10% m/m foram $2,073 \text{ mPa.s}$, dando ótimo ajuste com os valores experimentais de $2,051 \text{ mPa.s}$.

Densidade e Índice de refração

A Tabela de 3 mostra os dados experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D). Na literatura existem poucos dados relatados a respeito das propriedades físicas de sistemas contendo PEG/ 4000 e sulfato de lítio.

Para a predição das propriedades densidade (ρ) e índice de refração (n_D), o modelo linear representado pela equação 4 foi usado.

$$Y = a + bT + cW \quad (4)$$

Onde Y é a propriedade física, T é a temperatura (K) e W é a concentração da amostra %(m/m). Os valores das constantes a , b e c para cada propriedade foram determinados por regressão e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 - Valores experimentais da densidade (\tilde{n}) e índice de refração (n_D), nas diferentes temperaturas e concentrações de Sulfato de lítio (1) e PEG/4000 (2)

T / K	w_1	$\rho_1 / kg \cdot m^{-3}$	n_{D1}	T / K	w_2	$\rho_2 / kg \cdot m^{-3}$	n_{D2}
278,15	0,050	1041,162	1,3429	278,15	0,051	1007,638	1,3410
278,15	0,050	1042,339	1,3420	278,15	0,051	1007,121	1,3409
278,15	0,100	1089,743	1,3525	278,15	0,100	1016,413	1,3475
278,15	0,100	1087,628	1,3505	278,15	0,100	1016,246	1,3480
278,15	0,151	1136,667	1,3599	278,15	0,200	1035,956	1,3520
278,15	0,151	1122,028	1,3570	278,15	0,200	1031,499	1,3620
278,15	0,201	1186,480	1,3689	278,15	0,300	1049,948	1,3770
278,15	0,201	1149,609	1,3639	278,15	0,300	1054,627	1,3770
298,15	0,050	1040,231	1,3410	278,15	0,400	1074,736	1,3930
298,15	0,050	1042,811	1,3415	278,15	0,400	1078,394	1,3930
298,15	0,100	1083,019	1,3458	278,15	0,500	1094,880	1,4100
298,15	0,100	1083,402	1,3500	278,15	0,500	1084,612	1,4090
298,15	0,151	1119,665	1,3490	298,15	0,051	1004,787	1,3395
298,15	0,151	1124,894	1,3595	298,15	0,051	1008,996	1,3395
298,15	0,201	1145,732	1,3670	298,15	0,100	1014,735	1,3450
298,15	0,201	1175,046	1,3700	298,15	0,100	1014,594	1,3465
308,15	0,050	1038,729	1,3400	298,15	0,200	1041,059	1,3595
308,15	0,050	1033,069	1,3405	298,15	0,200	1035,350	1,3600
308,15	0,100	1082,316	1,3490	298,15	0,300	1049,311	1,3740
308,15	0,100	1079,835	1,3490	298,15	0,300	1056,136	1,3750
308,15	0,151	1133,154	1,3549	298,15	0,400	1067,264	1,3890
308,15	0,151	1113,676	1,3580	298,15	0,400	1062,629	1,3950
308,15	0,201	1134,465	1,3635	298,15	0,500	1086,972	1,4050
308,15	0,201	1143,439	1,3690	298,15	0,500	1076,427	1,4065
318,15	0,050	1031,976	1,3390	308,15	0,051	1004,690	1,3380
318,15	0,050	1033,157	1,3390	308,15	0,051	1002,853	1,3390
318,15	0,100	1078,063	1,3480	308,15	0,100	1011,274	1,3440
318,15	0,100	1076,898	1,3470	308,15	0,100	1010,676	1,3460
318,15	0,151	1127,370	1,3540	308,15	0,200	1029,015	1,3585
318,15	0,151	1110,575	1,3560	308,15	0,200	1028,212	1,3590
318,15	0,201	1178,047	1,3630	308,15	0,300	1043,665	1,3725
318,15	0,201	1139,496	1,3680	308,15	0,300	1044,812	1,3750
-	-	-	-	308,15	0,400	1048,165	1,3890
-	-	-	-	308,15	0,400	1059,696	1,3890
-	-	-	-	308,15	0,500	1083,875	1,4035
-	-	-	-	308,15	0,500	1077,986	1,4040
-	-	-	-	318,15	0,051	998,969	1,3370
-	-	-	-	318,15	0,051	1000,140	1,3360
-	-	-	-	318,15	0,100	1007,194	1,3435
-	-	-	-	318,15	0,100	1006,442	1,3430
-	-	-	-	318,15	0,200	1028,874	1,3570
-	-	-	-	318,15	0,200	1024,206	1,3575
-	-	-	-	318,15	0,300	1040,536	1,3715
-	-	-	-	318,15	0,300	1042,709	1,3710
-	-	-	-	318,15	0,400	1062,697	1,3865
-	-	-	-	318,15	0,400	1051,562	1,3860
-	-	-	-	318,15	0,500	1074,960	1,4015
-	-	-	-	318,15	0,500	1071,409	1,4000

Tabela 4 - Coeficientes da equação 4 para as soluções binárias de PEG/4000 + H₂O e sulfato de lítio + H₂O

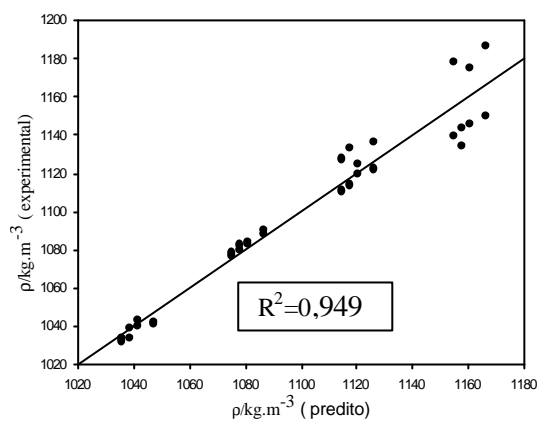
Sistema	Y	a	b	c	R^2
PEG+H ₂ O	$\rho / kg \cdot m^{-3}$	1087.877 ± 12.8141	-0.305 ± 0.0424	1.705 ± 0.0394	0,977
Sal + H ₂ O	$\rho / kg \cdot m^{-3}$	1088.263 ± 39.0607	-0.289 ± 0.12906	7.855 ± 0.3381	0,949
PEG+H ₂ O	N_D	1.370 ± 0.0026	-0.00013 ± 0.000008	0.0014 ± 0.000008	0,995
Sal + H ₂ O	N_D	1.352 ± 0.0047	-0.000068 ± 0.000015	0.0016 ± 0.000041	0,947

A Figura 3 apresenta dados experimentais e preditos obtidos para a densidade das soluções de sulfato de lítio e do PEG, indicando uma boa qualidade do ajuste com valor de R^2 próximo a 1 e uma distribuição aleatória entre os valores observados e preditos em torno da reta $y = x$.

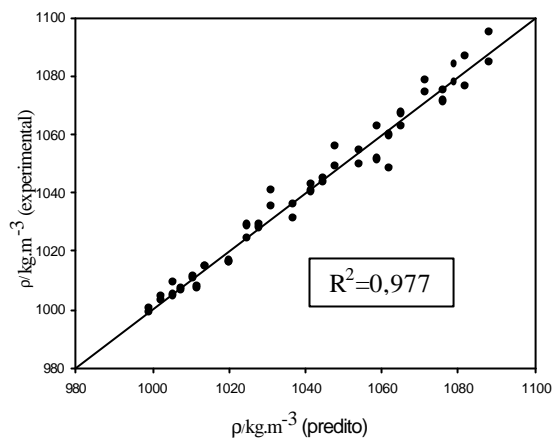
Na Figura 4, verifica-se que com o aumento da concentração do sal e do PEG, aumenta-se a densidade, de forma linear. Entretanto, a elevação da temperatura leva à redução da densidade de ambas as soluções avaliadas.

A Figura 5 apresenta dados experimentais e preditos obtidos para o índice de refração das soluções de sulfato de lítio e do PEG, indicando uma boa qualidade do ajuste, com valor de R^2 próximo de 1 e uma distribuição aleatória entre os valores observados e preditos em torno da reta $y = x$.

Na Figura 6 observa-se que o aumento da concentração do sal e do PEG aumenta o índice de refração e que uma elevação da temperatura diminui o índice de refração das soluções. Ohlweiler²⁷ afirma que com o aumento da temperatura há uma expansão do volume do líquido, diminuindo o número de moléculas que serão atravessadas por um feixe de luz monocromático, proporcionando uma diminuição no índice de refração das soluções. Com a diminuição da temperatura, ocorre uma condensação das moléculas, aumentando o número de moléculas que serão atravessadas por um feixe de luz monocromático, proporcionando aumento do índice de refração.

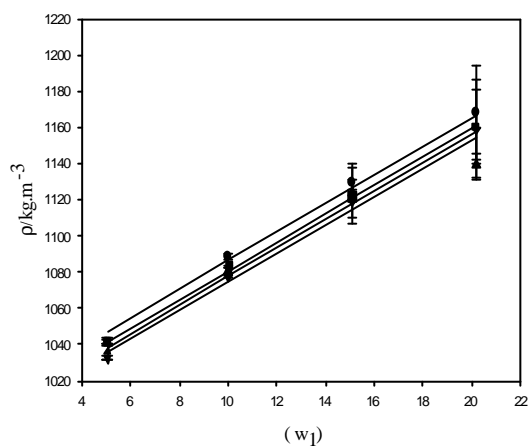


(A)

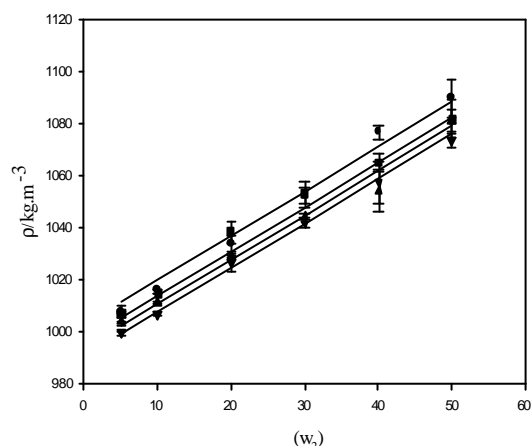


(B)

Figura 3 - Valores observados versus preditos da densidade da solução aquosa de Sulfato de lítio (A) e PEG 4000 (B).



(A)



(B)

Figura 4 - Efeito da variação da concentração e da temperatura sobre a densidade do sulfato de lítio (A) e PEG (B). (○) T= 278,15 K; (□) T= 298,15K; (△) T= 308,15 K; (◇) T= 318,15 K.(-)predito

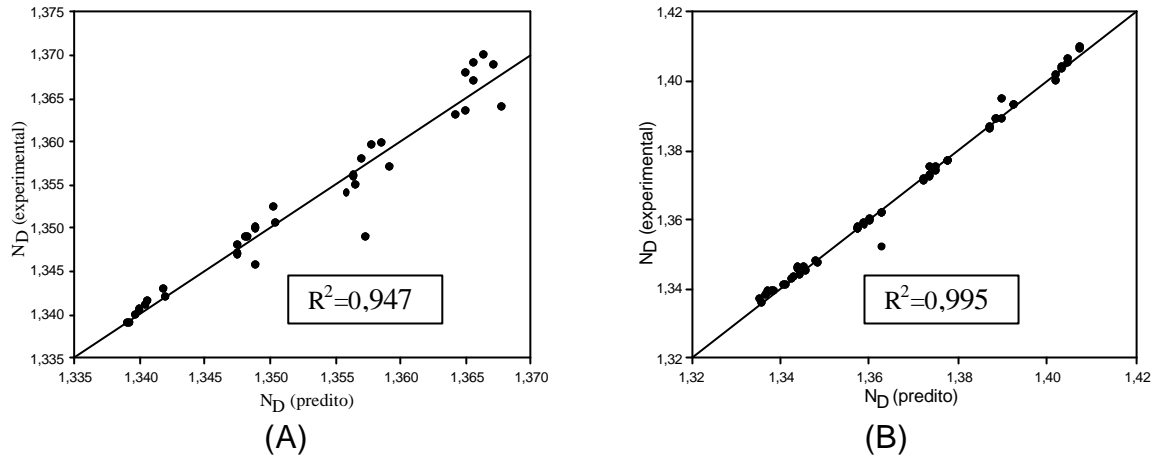


Figura 5 - Índice de refração da solução aquosa de Sulfato de lítio (A) e PEG 4000 (B): correlação dos valores observados versus preditos.

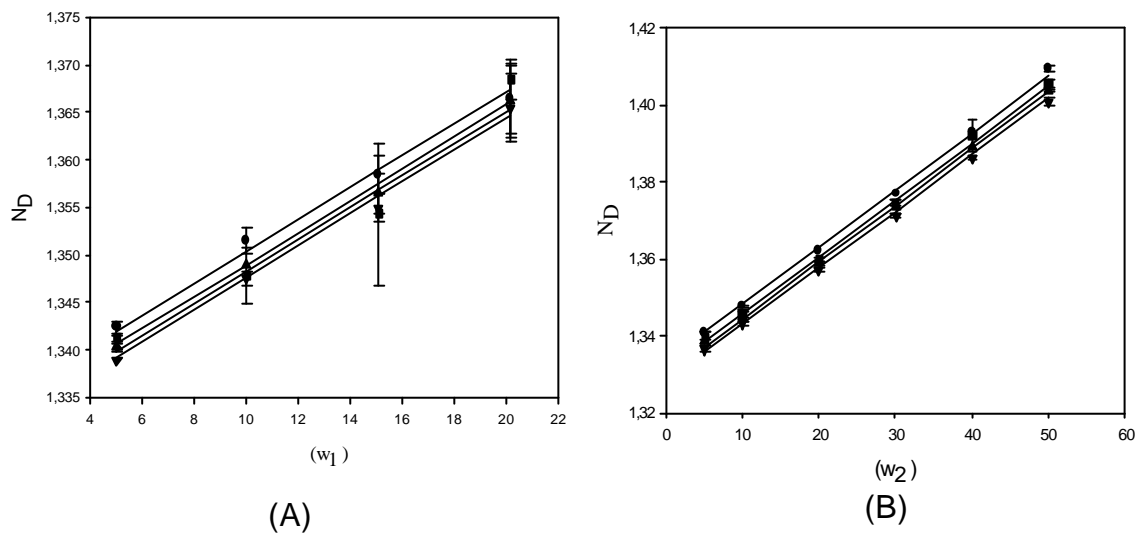


Figura 6 - Efeito da variação da concentração e da temperatura sobre o índice de refração do sulfato de lítio (A) e PEG 4000 (B). (●) T= 278,15 K; (○) T= 298,15K; (■) T= 308,15 K; (□) T= 318,15 K. (-) predito

Condutividade Elétrica

A Tabela 5 mostra os dados experimentais da condutividade elétrica das soluções de sulfato de lítio e de PEG 4000. A equação 5 foi usada para ajustar os dados experimentais.

Os dados experimentais da condutividade elétrica, obtidos neste trabalho, foram ajustados a equação de Graber et al.²⁰, os quais mediram dados de condutividade elétrica de soluções de PEG 2000 + carbonato de sódio + água em quatro temperaturas (293,15 a 308,15 K). Obtiveram os seguintes resultados para fração molar de carbonato de sódio (9,44 a 68,00) $mS.cm^{-1}$ e para fração molar de PEG 2000 (2,02 a 53,60) $mS.cm^{-1}$.

$$\mathbf{k}/(mS \cdot cm^{-1}) = \exp(A_1 + A_2 T^{0.5} + A_3 C^{0.5}) \quad (5)$$

onde \mathbf{k} são os valores de condutividade elétrica e A_1 , A_2 e A_3 são os parâmetros ajustáveis da equação, T é a temperatura em (K) e C é a concentração em % (m/m).

BULL e BREESE²⁶ tentaram descrever a condutância elétrica de uma suspensão de copolímero de estireno divinilbenzeno, utilizando o NaCl como solução padrão para calibrar o eletrodo. A condutividade da suspensão foi predita pela equação de Maxwell e Fricke. Entretanto, essa equação não foi adequada para descrever com certa precisão os resultados experimentais.

A Figura 7 apresenta dados experimentais e preditos obtidos para a condutividade elétrica das soluções de sulfato de lítio e do PEG, indicando uma boa qualidade do ajuste com valor de R^2 próximo a 1 e uma distribuição aleatória entre os valores observados e preditos em torno da reta $y = x$. Os valores das constantes estão listados na Tabela 6 junto com os desvios padrões.

Na Figura 8 se observa o efeito da temperatura e da concentração sobre a condutividade elétrica do sal e do PEG. Pode-se verificar que o aumento da temperatura leva a um aumento da condutividade elétrica de ambas as soluções binárias. Este resultado era esperado, uma vez que o aumento da temperatura acarreta um aumento na mobilidade dos íons presentes, facilitando a condução da corrente elétrica. Por outro lado, o aumento da concentração leva a um aumento da condutividade elétrica apenas da solução salina, devido a uma maior presença de íons na solução, propiciando uma condução da eletricidade mais facilitada. Para a solução de PEG, o aumento de sua concentração reduz a condutividade elétrica, uma vez que este polímero não se dissocia em solução, não conduzindo corrente elétrica.

Tabela 5 - Dados experimentais de condutividade elétrica de soluções aquosas de sulfato de lítio (1) e PEG 4000 (2)

T / K	w_1	k_1	T / K	w_2	k_2
278,15	0,049	13,876	278,15	0,050	0,036
278,15	0,050	13,387	278,15	0,050	0,069
278,15	0,099	23,881	278,15	0,101	0,049
278,15	0,100	24,086	278,15	0,100	0,030
278,15	0,149	27,04	278,15	0,200	0,033
278,15	0,152	25,794	278,15	0,200	0,035
278,15	0,199	26,543	278,15	0,300	0,029
278,15	0,203	26,941	278,15	0,300	0,027
298,15	0,049	26,352	278,15	0,400	0,018
298,15	0,050	23,693	278,15	0,401	0,019
298,15	0,099	37,696	278,15	0,500	0,009
298,15	0,100	35,331	278,15	0,500	0,009
298,15	0,149	42,863	298,15	0,050	0,071
298,15	0,152	41,822	298,15	0,050	0,124
298,15	0,199	45,188	298,15	0,101	0,099
298,15	0,203	43,051	298,15	0,100	0,049
308,15	0,049	27,669	298,15	0,200	0,063
308,15	0,050	26,822	298,15	0,200	0,072
308,15	0,099	42,286	298,15	0,300	0,061
308,15	0,100	40,475	298,15	0,300	0,062
308,15	0,149	49,011	298,15	0,400	0,041
308,15	0,152	46,643	298,15	0,401	0,055
308,15	0,199	49,898	298,15	0,500	0,044
308,15	0,203	49,036	298,15	0,500	0,027
318,15	0,049	32,603	308,15	0,050	0,100
318,15	0,050	32,603	308,15	0,050	0,143
318,15	0,099	50,592	308,15	0,101	0,091
318,15	0,100	48,805	308,15	0,100	0,091
318,15	0,149	58,548	308,15	0,200	0,071
318,15	0,152	57,006	308,15	0,200	0,090
318,15	0,199	62,458	308,15	0,300	0,075
318,15	0,203	60,224	308,15	0,300	0,078
-	-	-	308,15	0,400	0,057
-	-	-	308,15	0,401	0,071
-	-	-	308,15	0,500	0,039
-	-	-	308,15	0,500	0,061
-	-	-	318,15	0,050	0,142
-	-	-	318,15	0,050	0,142
-	-	-	318,15	0,101	0,127
-	-	-	318,15	0,100	0,082
-	-	-	318,15	0,200	0,092
-	-	-	318,15	0,200	0,100
-	-	-	318,15	0,300	0,090
-	-	-	318,15	0,300	0,094
-	-	-	318,15	0,400	0,071
-	-	-	318,15	0,401	0,091
-	-	-	318,15	0,500	0,062
-	-	-	318,15	0,500	0,063

Tabela 6 - Valores dos parâmetros da equação 5

Sistema	A_1	A_2	A_3	AAD/%	SD
PEG + water	-16.844 ± 1.5118	0.854 ± 0.0859	-0.156 ± 0.0170	29,444	0,015
Li ₂ SO ₄ + water	-8.538 ± 0.7599	0.651 ± 0.0431	0.240 ± 0.0197	9,007	3,446

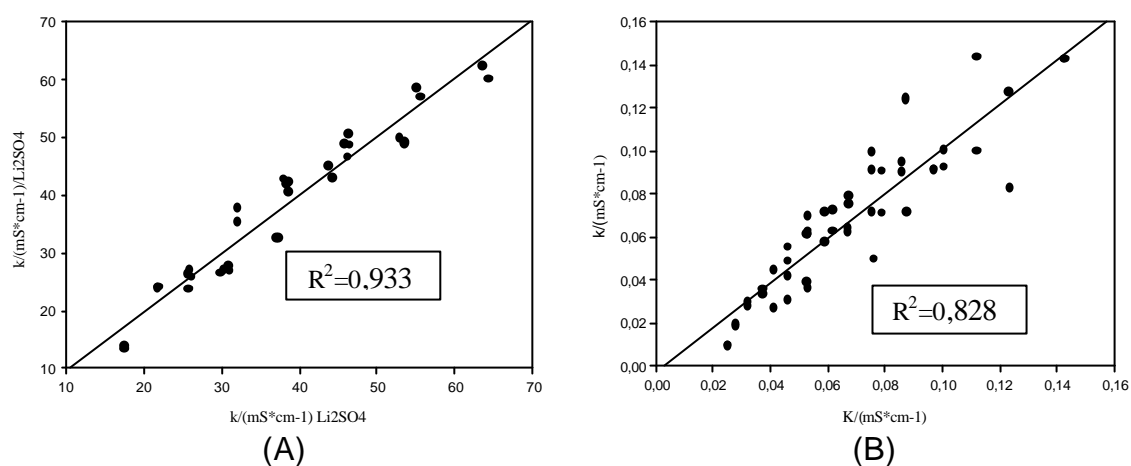


Figura 7 - Valores observados versus preditos da condutividade elétrica (k) da solução de sulfato de lítio (A) e PEG 4000 (B).

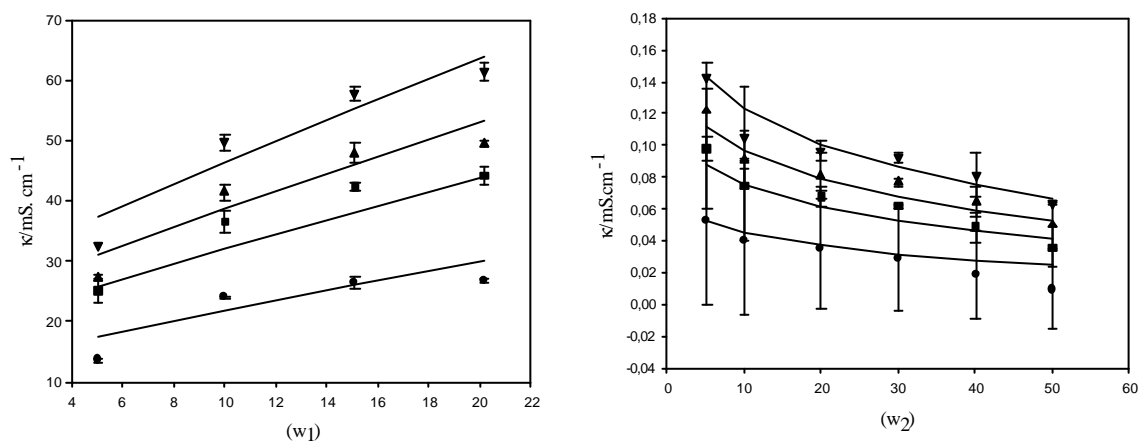


Figura 8 - Efeito da variação da concentração e da temperatura sobre a condutividade elétrica do sulfato de lítio(1) e PEG 4000(2). () T= 278,15 K; () T= 298,15 K; () T= 308,15 K; () T= 318,15 K.

Conclusões

Neste trabalho, foram determinados experimentalmente valores de viscosidade, densidade, índice de refração e condutividade elétrica de soluções aquosas de sulfato de lítio e soluções aquosas de PEG 4000. As concentrações das soluções salinas variaram de (5 a 20)% m/m e as de PEG de (5 a 50)% m/m. A faixa de temperatura empregada foi de (278.15 – 318.15) K. Os dados obtidos estão dentro da faixa de valores comumente encontrados na literatura.

Os valores da viscosidade variaram entre (0,796 a 4,802) $10^{-6} m^2 / .s$ e (1,197 a 36,661) $10^{-6} / m^2 .s$ para as soluções salina e polimérica, respectivamente. O modelo matemático utilizado se ajustou bem aos dados experimentais. As viscosidades das soluções salina e polimérica aumentaram de forma não linear com a concentração, embora o efeito para a solução polimérica tenha sido mais pronunciado. A temperatura reduziu a viscosidade das soluções.

A densidade e o índice de refração de ambas as soluções aumentaram linearmente com o aumento da concentração; por outro lado, o efeito da temperatura reduziu a densidade das soluções. Os valores de densidade e índice de refração variaram, respectivamente, de (1031,976 a 1186,480) $kg.m^{-3}$ para a solução salina e (998,969 a 1094,880) $kg.m^{-3}$ para a solução polimérica e de (1,3390 a 1,3700) para a solução salina e (1,3360 a 1,4100) para a solução polimérica.

O aumento da temperatura levou a um aumento da condutividade elétrica de ambas as soluções. Por outro lado, o aumento da concentração levou a um aumento da condutividade elétrica apenas da solução salina. Para a solução de PEG, o aumento de sua concentração reduziu a condutividade elétrica. Os valores da condutividade elétrica variaram entre (13,387 a 62,458) $mS.cm^{-1}$ e (0,009 a 0,143) $mS.cm^{-1}$ para as soluções salina e polimérica, respectivamente, e o modelo matemático utilizado se ajustou bem aos dados experimentais.

Literatura citada

- (1) Albertsson, P. A. Chromatography and partition of cells and cell fragments. *Nature* **1956**, v.177, p.771-774.
- (2) Yan, Xu; Maria, A. S; Marcela, Z. R.P; Michele, V; Adalberto P.JR. Liquid - liquid Extraction of enzymes by affinity aqueous two-phase systems. *International Journal Brazilian Archives of Biology and technology* **2003**, v. 46, nº. 4, p. 741-750.
- (3) Zaslavsky, B.Y. *Aqueous Two-Phase Partitioning. Physical, Chemistry and Bioanalytical Applications*; **1995**. Marcel Dekker Inc.: New York.
- (4) Diguillo, R.; Teja, A.S. Thermal Conductivity of Poly(ethylene glycols) and Their Binary Mixtures. *J.Chem .Eng. Data* **1990**,v.35,p.117-121.
- (5) Da Silva, L.H.M. Uso da calorimetria em estudos físicos-químicos de processos responsáveis pela formação de sistemas líquidos bifásicos contendo poli (óxido de etileno). *Tese de (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas-Instituto de Química* **2000**, p.102.
- (6) Ninni, L.; Fung, W. H.; Meirelles, A. J. A. Kinematic Viscosities of Poly(ethylene glycols) blends. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, v. 47, 835-838.
- (7) Cruz, M. S.; Chumpitaz, L. D. A.; Alves, J. G. L. F.; Meirelles, A. J. A. Kinematic viscosities of Poly(ethylene glycols). *J. Chem. Eng. Data* **2000**, v.45, 61-63.
- (8) González-Tello, P.; Camacho, F.; Blázquez, G. Density and Viscosity of concentrated aqueous solutions of polyethylene glycol. *J.Chem.Eng. Data* **1994**, v. 39, 611-614.
- (9) Graber, T. A.; Galleguillos, H.; Asenjo, J. A.; Andrews, B. A. Refractive index, density and viscosity in the NaNO₃ + H₂O + Poly(ethylene glycol) System at various Temperatures. *J.Chem.Eng.Data* **2002**,v.47, 174-178.
- (10) Gündüz U. Evaluation of viscosity of polymer-water solutions used in aqueous two-phase systems. *J. Chromatography B* **1996**, v. 680, 263-266.
- (11) Gündüz, U. Viscosity prediction of polyethylene glycol-dextran-water solutions used in aqueous two-phase systems. *J. Chromatography B* **2000**,v. 743, 181-185.
- (12) Lee, R.-J.; Teja, A. S. Viscosities of Poly (ethylene glycols). *J.Chem.Eng. Data* **1990**, v. 35, 385-387.

- (13) Ninni, L.; Burd, H.; Fung, W. H.; Meirelles, A. J. A. Kinematic Viscosities of Poly (ethylene glycols) aqueous solutions. *J.Chem.Eng.Data* **2003**, v. 48, 324-329.
- (14) Telis-Romero, J. T.; Coimbra, J.R.; Gabas, A.I.; Rojas, E.E.G.; Minim, I. A.; Telis, V. R. N. Dynamic viscosity of binary and ternary mixtures containing poly(ethylene glycol), potassium phosphate, and water. *J.Chem.Eng.Data* **2004**, v.49, p.1340 -1343.
- (15) Mei, L-H.; Lin, D-Q.; Han, Z-X. Densities and viscosities of polyethylene glycol+salt+ water systems at 20°C. *J.Chem.Eng.Data* **1995**, v. 40, 1168-1171.
- (16) Johansson, G.; Joelsson, M.; Bastos, M. Some physical measurements in the one-phase region of a water-dextran-poly (ethylene glycol) system. *Polymer* **1992**, v. 33, 1, 152-155.
- (17) SAS Institute Inc. SAS[®] User's guide: Statistics, Version 8 edition **1999**, Cary: North Caroline.
- (18) SIGMAPLOT versão 8.0 e 9.0 for windows.SPSS INC.Federal and International.2002.
- (19) H. Staudinger.; Heuer, W, Ber., 63,222; H. Staudinger .; R. Nodzu, *ibid.*, 63, 721(1930).P.J. FLORY. *Principles of Polymer Chemistry* **1930**, p.309.1953.
- (20) Graber, T. A. G.; Hector, R. G.; Carol, C. ; Maria, E. T. Density, Refractive index, Viscosity, and electrical conductivity in the Na₂CO₃ +Poly(ethylene glycol) + H₂O system from (293.15 to 308.15) K. *J.Chem.Eng.Data* **2004**, v.49, p.1254-1257.
- (21) Albright, J.C.; Paduano, I.; Sartorio,R.; Vergara, A .; Vitagliano, V. Multicomponent Diffusion in Systems Containing Molecules of Different Size. 1.Mutual Diffusion in the Ternary System Poly(ethylene glycol) 2000 +Poly(ethylene glycol)200 +Water. *J.Chem.Eng.Data* **2001**, v.46, p.1283-1291.
- (22) Kirincic, S.; Kofutar, C. Viscosity of aqueous solutions of poly(ethylene glycol) at 299.15K. *Fluid Phase Equilibria* **1999**,v.155,p.311-325.
- (23) Mohsen-Nia, M.; Modarress, H.; Rasa, H. Measurement and modeling of density, kinematic viscosity, and refractive index for poly(ethylene glycol) aqueous solution at different temperatures. *J.Chem.Eng.Data* **2005**,v.50,p.1662-1666.

- (24) Rahbari-Sisakht, M., Taghizadeh, M., Eliassi, A. Densities and Viscosities of binary mixtures of poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) in water and ethanol in the 293.15-338.15 K temperature range. *J.Chem. Eng.Data*, **2003**, V. 48, p. 1221-1224.
- (25) Zafarani-Moattar, M. T., Salabat, A. Volumetric properties of PEG + Sal+ Water. *J Chem. Eng.Data*, **1995**, v. 40, p. 559-562.
- (26) Bull, H.B.; Breese, K. Electrical conductance of protein solutions. *ABSTRACT* **2004**. Department of Biochemistry, University of Iowa.
- (27) Ohlweiler, O. A. Refratometria. *Fundamentos de Análise Instrumental*, **1981**, p.229-242.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE MISTURAS TERNÁRIAS FORMADAS POR POLIETILENO GLICOL 4000 + SULFATO DE LÍTIO + ÁGUA

PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE MISTURAS TERNÁRIAS FORMADOS POR POLIETILENO GLICOL 4000 + SULFATO DE LÍTIO + ÁGUA

Resumo

As propriedades físicas e de transporte como viscosidade, densidade, índice de refração e condutividade elétrica foram determinadas para um sistema aquoso bifásico composto por polietileno glicol 4000 + sulfato de lítio + água nas temperaturas de (278,1, 298,15, 308,15, 318,15)K. Correlações matemáticas foram desenvolvidas para descrever o efeito da temperatura e da concentração do PEG e do sal nas fases do sistema ternário. Os valores preditos para viscosidade e para densidade mostraram um bom ajuste aos dados experimentais. Para o índice de refração e condutividade elétrica observa-se uma falta de ajuste do modelo aos valores experimentais. Os dados experimentais da viscosidade e da condutividade elétrica foram representados por equações logarítmicas e os dados experimentais de densidade e índice de refração, por um modelo linear de 1º grau. Foi observado que uma elevação da concentração aumentava a viscosidade e o índice de refração e diminuía a condutividade elétrica. A elevação da temperatura diminuía a viscosidade, o índice de refração e a condutividade elétrica. Os valores experimentais das fases superior e inferior da mistura ternária variaram entre: (16,282 a 266,424) $10^{-6} m^2 / s$ e (1,151 a 6,885) $10^{-6} m^2 / s$ para a viscosidade cinemática; (1074,61 a 1144,53) $kg \cdot m^{-3}$ e (1099,85 a 1212,74) $kg \cdot m^{-3}$ para a densidade; (1,382 a 1,420) e (1,354 a 1,374) para o índice de refração; (0,828 a 8,115) $mS \cdot cm^{-1}$ e (36,308 a 73,904) $mS \cdot cm^{-1}$ para a condutividade elétrica.

Introdução

Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são muito usados para separação e purificação de biomoléculas. Estes sistemas são adequados à separação de materiais biológicos uma vez que as fases contêm um elevado teor de água, entre 70 e 90%, o que propicia um ambiente adequado para o processamento de moléculas lábeis. São então capazes de promover a partição de solutos em um meio pouco agressivo de forma que as substâncias, como, macromoléculas, partículas virais, fragmentos de células ou mesmo organelas celulares possam ser particionadas e purificadas sem perda de atividade biológica (Coimbra et al.¹).

Giraldo-Zuñiga² utilizou SABs composto por polietileno glicol + fosfato de potássio para particionar as proteínas α -lactoalbumina e β -lactoglobulina do soro de queijo em um extrator Graesser. Foram obtidas separação satisfatória das proteínas, concluindo que o PEG de massa molar 1500 Da foi a que apresentou o melhor particionamento para as proteínas do soro de queijo e que se aumentasse a massa molar do polímero isso proporcionava um aumento na concentração de α -lactoalbumina.

Apesar do sucesso do uso de sistemas aquosos bifásicos como uma técnica de separação, dados sobre as propriedades físicas das fases e modelos matemáticos são necessários para o projeto e operação de novos equipamentos de extração (Kula et al.³).

Graber et al.⁴ estudaram a condutividade elétrica de sistemas contendo carbonato de sódio + polietileno glicol+ água a temperaturas de (293,15 a 308,15)K. Foi observado que se mantendo constante a concentração do polímero e aumentando a concentração do sal, promoviam um aumento na condutividade elétrica do sistema. Entretanto, a condutividade elétrica diminuía com o aumento das concentrações do PEG quando se mantinha constante a concentração do sal. Concluíram que isto ocorria devido ao tamanho da molécula do PEG, que era capaz de se enovelar com as outras moléculas existentes na solução, diminuindo o movimento molecular das moléculas iônicas no sistema.

O objetivo deste trabalho foi determinar propriedades físicas e de transporte de um Sistema Aquoso Bifásico (SAB) composto por Polietileno glicol 4000 + sulfato de lítio + água e correlacionar os dados das fases em

equilíbrio com as propriedades físicas dos sistemas binários dos mesmos compostos em solução aquosa. Neste trabalho foram determinados dados experimentais de viscosidade, densidade, índice refração e condutividade elétrica.

Seção Experimental

Materiais. O Polietileno Glicol (PEG) 4000 Da foi obtido pela (ISO FAR, Brasil) e o Sulfato de Lítio da (VETEC, Brasil), todos de grau analítico.

Aparelhos e procedimentos.

Preparo dos SABs : Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) foram formados a partir de uma solução estoque de PEG (55% m/m) e de sal (26,5% m/m) em uma célula de equilíbrio para uma massa total do sistema de 60 g. Os valores do pH das soluções de sulfato de lítio eram próximos de 7 não precisando de ajustes. Todas as soluções foram preparadas usando uma balança analítica (Denver Instrument, M-310, USA) com incerteza de $\pm 0,0001$ g. A mistura foi agitada manualmente por 5 minutos e então centrifugada (Eppendorf, 5804, Alemanha) a 2000g por 20 minutos, para acelerar a separação das fases. O sistema foi mantido em repouso por 24 horas na temperatura desejada, em banho termostático (TECNAL, TE-184, Brasil) com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. As fases do sistema foram separadas, retirando cuidadosamente a fase superior, deixando uma interface de 0,5 cm e em seguida introduzindo uma seringa de 20 cm^3 para a colheita da fase inferior, deixando esta fase no banho por mais 1 hora. Após as fases terem sido separadas, foram realizadas medidas de viscosidade cinemática ($\boldsymbol{\eta}$), de densidade ($\boldsymbol{\rho}$), índice de refração(\boldsymbol{n}_D) e condutividade elétrica($\boldsymbol{\kappa}$). Todos os experimentos foram repetidos duas vezes, sendo que cada determinação foi realizada três vezes, nas temperaturas de (278,15 , 298,15 , 308,15 e 318,15) K. As análises estatísticas foram feitas usando o SAS®, através do procedimento REG (SAS V 8.0, USA) ⁵⁻⁶.

As medidas de viscosidade cinemática ($\boldsymbol{\eta}$) foram determinadas em um Viscosímetro Tipo Ostwald (Cannon Fenske, Alemanha) cuja calibração foi feita pelo fabricante, indicando erros de medidas em torno de 0,01%. O volume das

soluções usadas no viscosímetro foi de 10 cm³. O viscosímetro foi imerso a um banho termostático (TECNAL, TE-184, Brasil) com capacidade de manter a temperatura ajustada e com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

As medidas de densidade (ρ) das fases foram determinadas utilizando um picnômetro de 10 mL. As fases foram pesadas usando uma balança analítica M-310 (Denver Instrument, M-310, USA) com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. A densidade da água a temperatura experimental foi conhecida para a calibração do volume do picnômetro.

As medidas de índice de refração (n_D) foram realizadas em refratômetro de ABBE (Abbe refractometer, Analytikjena). No mínimo três leituras foram feitas para cada fase. O aparelho foi conectado a um banho termostatizado (Thermo Haake C10-B3) que permitiu o controle da temperatura com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. O aparelho foi previamente calibrado com água destilada.

As medidas de condutividade elétrica (k) foram realizadas utilizando um Condutivímetro ORION (Modelo- 145, Brasil). O eletrodo foi calibrado com solução de KCl e as medidas foram obtidas em $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ com incerteza de $\pm 0,038 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. O Condutivímetro ORION foi acoplado a um banho termostático (TECNAL, TE- 184) com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, foram determinados dados experimentais de algumas propriedades físicas de sistemas aquosos bifásicos constituídos por PEG 4000 + sulfato de lítio+ água. Modelos matemáticos foram propostos para estimar estas propriedades em função da concentração dos componentes nas fases e da temperatura.

Viscosidade

A Tabela 1 apresenta os valores experimentais da viscosidade das fases, do sistema composto por PEG 4000 + sulfato de lítio + água, nas temperaturas de (278.15, 298.15, 308.15 e 318.15) K.

Os dados de viscosidade foram correlacionados, segundo a equação 1, em função da temperatura e concentração.

$$\ln(\mathbf{n}) = C_1 \cdot \ln(\mathbf{n}_1) + C_2 \cdot \ln(\mathbf{n}_2) + A \cdot \ln(T) + C_1 \cdot C_2 \cdot B \quad (1)$$

onde \mathbf{n}_1 e \mathbf{n}_2 são as viscosidades das misturas binárias de sulfato de lítio (1) + água e PEG (2) + água, e A , B e C são parâmetros ajustáveis do modelo. As Figuras 1A e 1B mostram o diagrama de dispersão dos valores observados versus preditos da viscosidade, onde se observa uma distribuição aleatória dos dados ao longo da reta $y = x$.

Tabela 1 - Viscosidade cinemática de um sistema ternário composto por PEG (1) + sulfato de lítio (2) + água (3)

T / K	Composição Global		Fase Superior			Fase Inferior		
	w_1	w_2	w_1	w_2	$\mathbf{n}_1 \cdot 10^6 / m^2 \cdot s^{-1}$	w_1	w_2	$\mathbf{n}_2 \cdot 10^6 / m^2 \cdot s^{-1}$
278,15	23,73	7,45	33,85	3,84	79,223	3,98	14,47	5,962
278,15	23,73	7,45	33,85	3,84	70,811	3,98	14,47	3,887
278,15	24,86	8,25	38,12	3,51	115,047	5,10	15,22	3,927
278,15	24,86	8,25	38,12	3,51	102,121	5,10	15,22	3,837
278,15	27,29	9,21	44,85	2,05	176,73	3,33	19,29	4,378
278,15	27,29	9,21	44,85	2,05	176,676	3,33	19,29	4,451
278,15	29,57	10,02	45,96	1,42	266,424	4,89	19,91	5,244
278,15	29,57	10,02	45,96	1,42	266,424	4,89	19,91	5,214
278,15	31,30	11,12	51,55	0,89	109,591	3,58	22,78	5,959
278,15	31,30	11,12	51,55	0,89	89,848	3,58	22,78	6,885
298,15	23,05	7,36	36,28	3,52	21,595	3,02	14,69	1,893
298,15	23,05	7,36	36,28	3,52	27,343	3,02	14,69	1,831
298,15	24,65	8,15	41,48	2,78	39,915	2,84	16,67	1,975
298,15	24,65	8,15	41,48	2,78	37,243	2,84	16,67	1,944
298,15	26,99	9,00	45,78	2,25	59,871	3,13	18,22	2,316
298,15	26,99	9,00	45,78	2,25	56,238	3,13	18,22	2,262
298,15	28,85	9,92	48,12	1,79	91,386	4,51	19,22	2,522
298,15	28,85	9,92	48,12	1,79	87,277	4,51	19,22	2,476
298,15	32,59	10,71	53,48	1,20	151,725	4,59	22,23	3,065
298,15	32,59	10,71	53,48	1,20	141,884	4,59	22,23	3,018
308,15	21,67	6,87	32,59	3,41	17,344	5,21	10,72	1,484
308,15	21,67	6,87	32,59	3,41	17,344	5,21	10,72	1,525
308,15	24,26	7,74	39,87	2,40	31,675	2,70	15,37	1,641
308,15	24,26	7,74	39,87	2,40	32,498	2,70	15,37	1,658
308,15	26,11	8,68	45,30	1,90	47,825	3,89	16,58	1,802
308,15	26,11	8,68	45,30	1,90	48,095	3,89	16,58	1,808
308,15	27,95	9,46	47,54	1,36	63,916	3,97	18,50	2,003
308,15	27,95	9,46	47,54	1,36	65,010	3,97	18,50	1,997
308,15	30,19	10,45	52,70	1,14	86,498	4,33	20,74	2,353
308,15	30,19	10,45	52,70	1,14	86,756	4,33	20,74	1,603
318,15	21,67	6,98	37,38	2,29	16,282	2,20	13,57	1,151
318,15	21,67	6,98	37,38	2,29	16,384	2,20	13,57	1,211
318,15	23,00	7,30	40,09	1,93	17,984	1,25	15,37	1,296
318,15	23,00	7,30	40,09	1,93	20,006	1,25	15,37	1,237
318,15	24,55	8,24	44,68	1,75	26,534	0,91	18,09	1,196
318,15	24,55	8,24	44,68	1,75	28,842	0,91	18,09	1,459
318,15	25,96	9,06	47,62	1,27	35,569	0,88	19,96	1,412
318,15	25,96	9,06	47,62	1,27	35,569	0,88	19,96	1,427
318,15	27,69	9,64	50,98	1,06	44,397	1,54	20,88	1,523
318,15	27,69	9,64	50,98	1,06	44,397	1,54	20,88	1,584

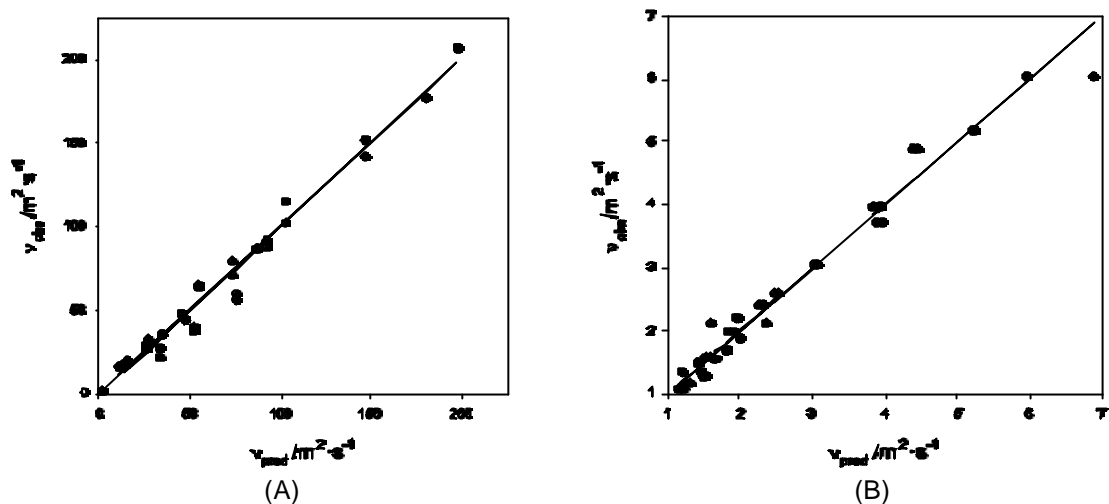


Figura 1 - Diagrama de dispersão dos valores observados versus preditos da viscosidade da fase polimérica (A) e salina (B).

A Tabela 2 mostra os valores das constantes da equação 1 para ambas as fases, assim como os valores do erro padrão. Verifica-se uma redução da viscosidade de ambas as fases com o aumento da temperatura.

Tabela 2 - Parâmetros ajustados da equação 1

Parâmetros	Fase Superior	Fase Inferior
A	1.19102 ± 0.03597	0.23559 ± 0.10081
B	21.40419 ± 4.4465	1.05008 ± 0.06667
C	-4.13276 ± 0.65373	-0.07272 ± 0.0169

Na Figura 2 se observa o efeito da concentração de PEG e de sal sobre a viscosidade das fases superior e inferior, respectivamente, para diferentes valores de temperatura. Observa-se que a concentração eleva a viscosidade das fases, e seu efeito é mais pronunciado sob baixas temperaturas. No caso da fase polimérica, a relação da viscosidade com a concentração do polímero tem um comportamento logarítmico, o que não acontece com a fase salina. Estas observações estão de acordo com o observado por Graber et al.⁷, os quais determinaram a viscosidade das fases do sistema contendo PEG 4000 + NaNO₃ + H₂O nas temperaturas entre 15°C e 40°C.

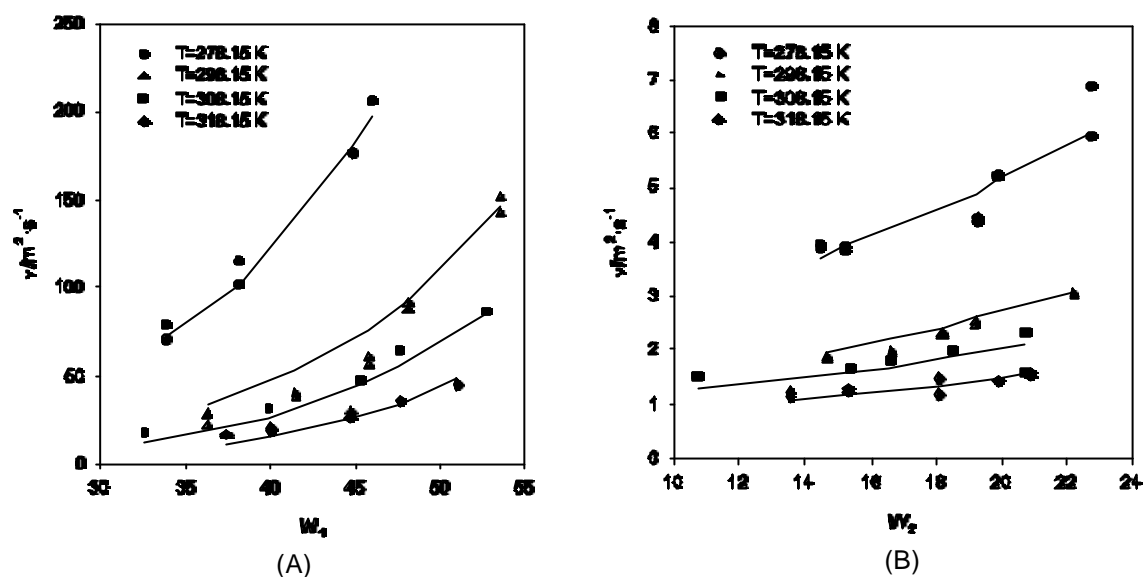


Figura 2 - Efeito da concentração e da temperatura sobre a viscosidade das fases superior (A) e inferior (B). (●) 278,15 K; (○) 298,15K; (□) 308,15 K; (◆) 318,15 K. (-) predito.

Densidade e Índice de Refração

A Tabela 3 mostra os valores experimentais da densidade e índice de refração das fases, do sistema composto por PEG 4000 + sulfato de lítio + água, nas temperaturas de (278.15, 298.15, 308.15 e 318.15) K.

A equação 2 foi usada para ajustar os dados de densidade e índice de refração em função da temperatura e concentração.

$$Y = A \cdot Y_1 + B \cdot Y_2 + C \cdot w_1 \cdot w_2 \quad (2)$$

onde Y , Y_1 e Y_2 são as densidades ou índices de refração do sistema ternário e das misturas binárias de Li_2SO_4 (1) + água e PEG (2) + água, respectivamente, A , B e C são parâmetros ajustáveis do modelo. As Figuras 3 e 4 mostram os diagramas de dispersão dos valores observados versus preditos da densidade e do índice de refração, respectivamente, onde se observa uma distribuição aleatória dos dados ao longo da reta $y = x$.

Tabela 3 - Densidade e índice de refração de um sistema ternário composto por PEG (1) + sulfato de lítio (2) + água (3)

<i>T / K</i>	Composição Total		Fase Superior				Fase Inferior			
	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>r</i> ₁ / <i>kg · m</i> ⁻³	<i>N</i> _{1<i>D</i>}	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>r</i> ₂ / <i>kg · m</i> ⁻³	<i>N</i> _{2<i>D</i>}
278,15	23,73	7,45	33,85	3,84	1097,01	1,390	3,98	14,47	1134,02	1,362
278,15	23,73	7,45	33,85	3,84	1097,93	1,391	3,98	14,47	1143,88	1,362
278,15	24,86	8,25	38,12	3,51	1102,75	1,394	5,10	15,22	1153,92	1,363
278,15	24,86	8,25	38,12	3,51	1076,33	1,396	5,10	15,22	1153,39	1,363
278,15	27,29	9,21	44,85	2,05	1105,07	1,404	3,33	19,29	1171,20	1,366
278,15	27,29	9,21	44,85	2,05	1110,80	1,405	3,33	19,29	1175,44	1,366
278,15	29,57	10,02	45,96	1,42	1111,12	1,413	4,89	19,91	1195,21	1,371
278,15	29,57	10,02	45,96	1,42	1115,05	1,412	4,89	19,91	1197,99	1,370
278,15	31,30	11,12	51,55	0,89	1119,36	1,420	3,58	22,78	1212,74	1,373
278,15	31,30	11,12	51,55	0,89	1126,68	1,420	3,58	22,78	1206,27	1,374
298,15	23,05	7,36	36,28	3,52	1126,99	1,387	3,02	14,69	1130,18	1,359
298,15	23,05	7,36	36,28	3,52	1094,43	1,387	3,02	14,69	1101,18	1,359
298,15	24,65	8,15	41,48	2,78	1127,93	1,394	2,84	16,67	1151,90	1,362
298,15	24,65	8,15	41,48	2,78	1126,59	1,393	2,84	16,67	1146,70	1,362
298,15	26,99	9,00	45,78	2,25	1135,39	1,400	3,13	18,22	1170,44	1,365
298,15	26,99	9,00	45,78	2,25	1135,69	1,400	3,13	18,22	1165,78	1,365
298,15	28,85	9,92	48,12	1,79	1143,75	1,407	4,51	19,22	1187,61	1,369
298,15	28,85	9,92	48,12	1,79	1139,04	1,407	4,51	19,22	1192,56	1,369
298,15	32,59	10,71	53,48	1,20	1144,53	1,418	4,59	22,23	1209,30	1,371
298,15	32,59	10,71	53,48	1,20	1142,20	1,413	4,59	22,23	1210,58	1,372
308,15	21,67	6,87	32,59	3,41	1079,50	1,382	5,21	10,72	1102,33	1,355
308,15	21,67	6,87	32,59	3,41	1079,82	1,382	5,21	10,72	1099,85	1,355
308,15	24,26	7,74	39,87	2,40	1083,55	1,392	2,70	15,37	1122,70	1,359
308,15	24,26	7,74	39,87	2,40	1085,13	1,392	2,70	15,37	1125,07	1,358
308,15	26,11	8,68	45,30	1,90	1087,85	1,398	3,89	16,58	1143,51	1,362
308,15	26,11	8,68	45,30	1,90	1090,03	1,398	3,89	16,58	1144,31	1,362
308,15	27,95	9,46	47,54	1,36	1094,61	1,404	3,97	18,50	1163,13	1,364
308,15	27,95	9,46	47,54	1,36	1092,39	1,403	3,97	18,50	1160,10	1,364
308,15	30,19	10,45	52,70	1,14	1096,00	1,410	4,33	20,74	1170,91	1,367
308,15	30,19	10,45	52,70	1,14	1079,30	1,408	4,33	20,74	1178,83	1,367
318,15	21,67	6,98	37,38	2,29	1076,67	1,386	2,20	13,57	1103,57	1,354
318,15	21,67	6,98	37,38	2,29	1076,34	1,385	2,20	13,57	1101,32	1,354
318,15	23,00	7,30	40,09	1,93	1076,27	1,387	1,25	15,37	1109,35	1,355
318,15	23,00	7,30	40,09	1,93	1074,61	1,388	1,25	15,37	1106,84	1,355
318,15	24,55	8,24	44,68	1,75	1081,76	1,394	0,91	18,09	1124,62	1,358
318,15	24,55	8,24	44,68	1,75	1084,09	1,396	0,91	18,09	1129,85	1,358
318,15	25,96	9,06	47,62	1,27	1084,42	1,400	0,88	19,96	1136,68	1,360
318,15	25,96	9,06	47,62	1,27	1084,97	1,401	0,88	19,96	1140,86	1,360
318,15	27,69	9,64	50,98	1,06	1088,61	1,405	1,54	20,88	1152,98	1,363
318,15	27,69	9,64	50,98	1,06	1090,21	1,404	1,54	20,88	1143,78	1,362

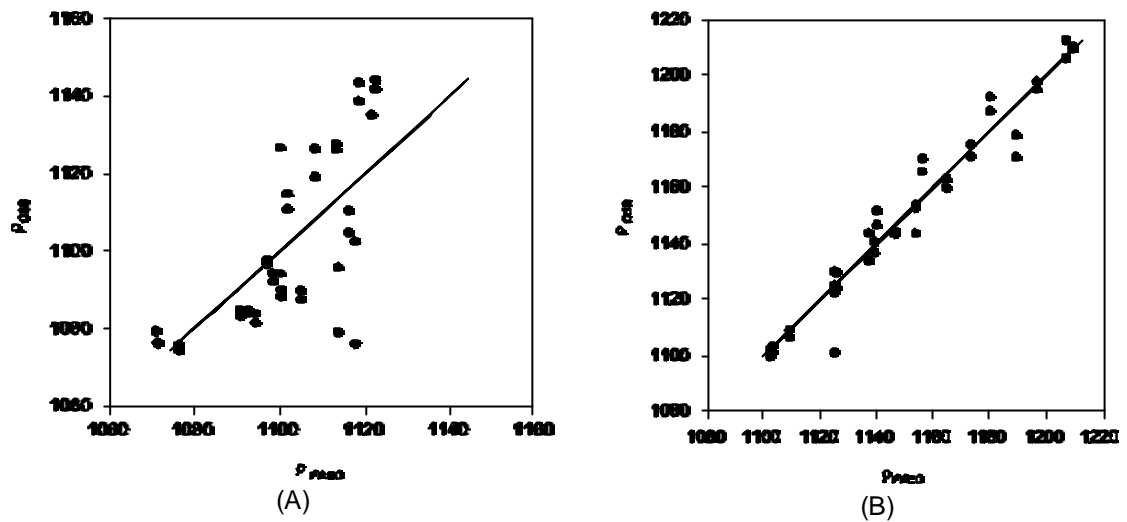


Figura 3 - Diagrama de dispersão dos valores observados versus preditos densidade da fase polimérica (A) e salina (B).

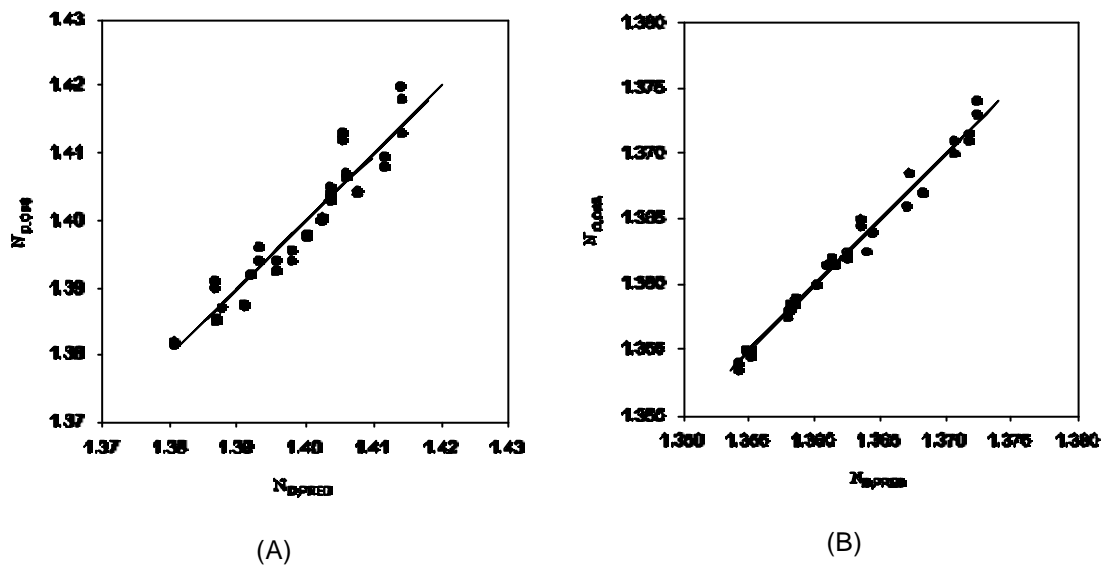


Figura 4 - Diagrama de dispersão dos valores observados versus preditos do índice de refração da fase polimérica (A) e salina (B).

A Tabela 4 mostra os valores das constantes da equação 2 para ambas as fases, assim como os valores do erro padrão, indicando uma boa qualidade no ajuste do modelo. Verifica-se uma redução da densidade da mistura binária salina sobre a densidade da fase polimérica do sistema ternário, ou seja, a presença de maior quantidade de sal na fase polimérica do sistema ternário irá diminuir sua densidade.

Tabela 4. Parâmetros ajustados da equação 2

Parâmetros	Fase Superior		Fase Inferior	
	$r / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	N_D	$r / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	N_D
<i>A</i>	1.9972 ± 0.3334	1.09129 ± 0.05077	0.13502 ± 0.05665	0.31013 ± 0.05761
<i>B</i>	-1.0948 ± 0.3686	-0.09025 ± 0.05296	0.86285 ± 0.05041	0.69754 ± 0.05658
<i>C</i>	0.8845 ± 0.2288	-	0.57135 ± 0.04745	-

Na Figura 5 se observa o efeito da concentração de PEG e de sal sobre a densidade das fases superior e inferior, respectivamente, para diferentes valores de temperatura. Observa-se uma elevação da densidade da fase salina, entretanto a proximidade dos valores experimentais e preditos não permite uma avaliação mais segura com relação ao comportamento desta variável em função das variáveis concentração e temperatura. Os resultados para a fase polimérica não foram satisfatórios, sendo observada uma falta de ajuste do modelo em relação aos dados experimentais, muito embora a avaliação do resíduo tenha sido boa. Pode-se atribuir esta falta de ajuste ao modelo matemático ao fato da variabilidade nas repetições dos ensaios experimentais terem sido muito grande e, também, a falta de padronização na utilização do picnômetro.

Examinando os resultados obtidos para o índice de refração Figura 6, verificamos também uma falta de ajuste do modelo, muito embora seja verificado uma tendência de comportamento linear de h_D em função da concentração e da temperatura tanto da fase salina como da fase polimérica. Mohsen-Nia et al.⁸, Graber et al.⁴ e Graber et al.⁷ determinaram parâmetros como densidade e índice de refração de sistemas aquosos bifásicos, sendo que os resultados reportados tiveram um comportamento semelhante aos deste trabalho, tanto em termos da dimensão dos valores obtidos, quanto em relação ao comportamento com a concentração dos componentes das fases.

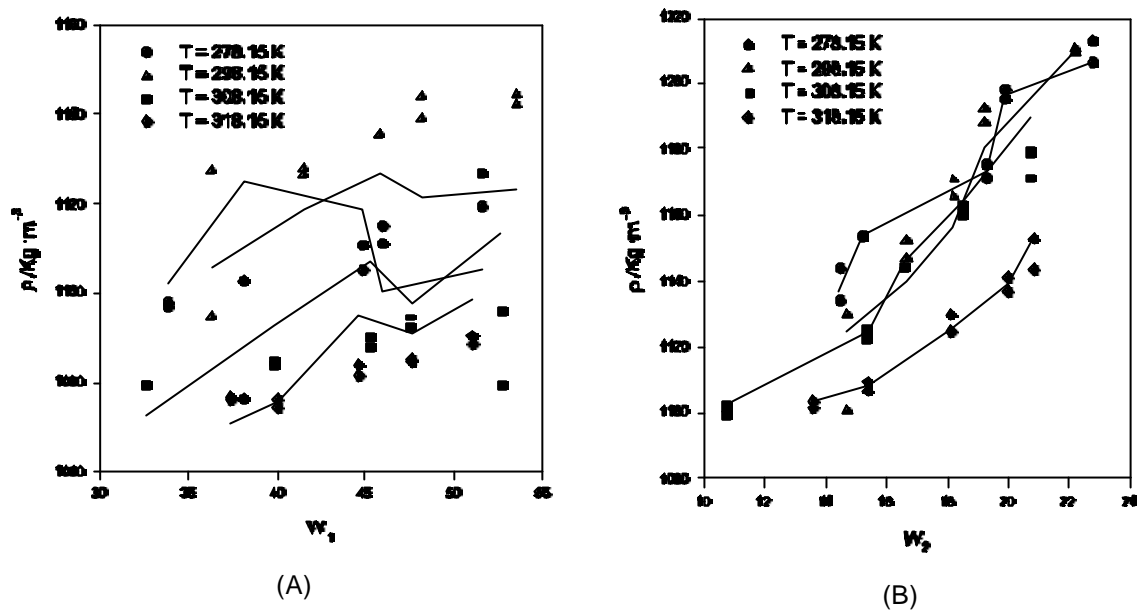


Figura 5 - Efeito da concentração e temperatura sobre a densidade das fases Superior (A) e Inferior (B). (●) 278,15 K; (▲) 298,15K; (■) 308,15 K; (◆) 318,15 K.(-) predito.

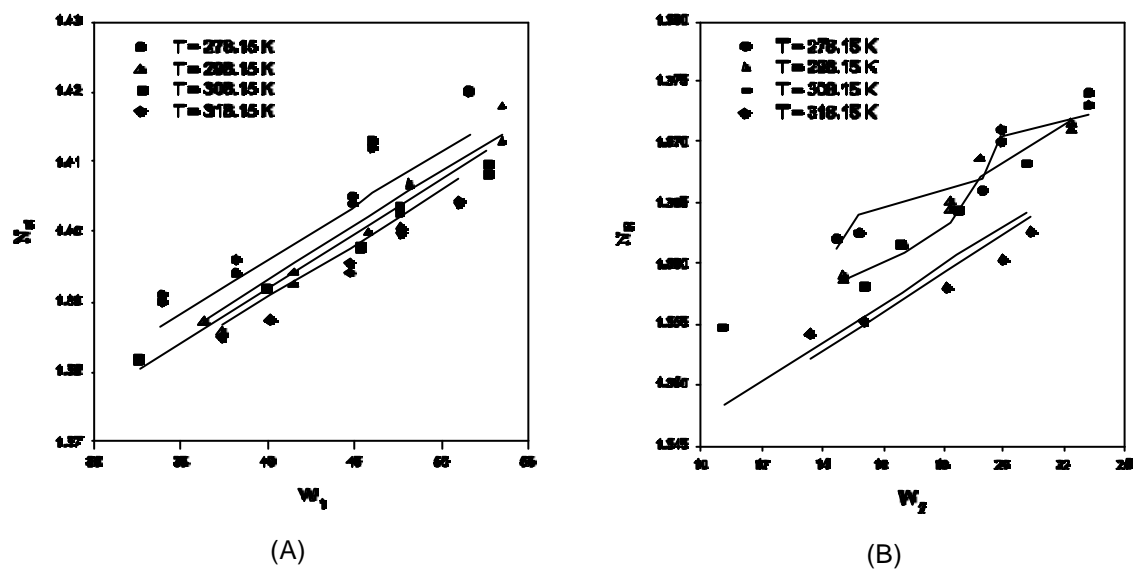


Figura 6 - Efeito da concentração e temperatura sobre o índice de refração das fases Superior (A) e Inferior (B). (●) 278,15 K; (▲) 298,15K; (■) 308,15 K; (◆) 318,15 K.(-) predito.

Condutividade Elétrica

A Tabela 5 mostra os valores experimentais da condutividade elétrica das fases, do sistema composto por PEG 4000 + sulfato de lítio + água, nas temperaturas de (278.15, 298.15, 308.15 e 318.15) K.

A equação 3 foi usada para ajustar os dados de condutividade elétrica em função da temperatura e concentração.

$$\mathbf{k} = A \cdot \ln(\mathbf{k}_1) + B \cdot \ln(\mathbf{k}_2) + C \cdot T \quad (3)$$

onde \mathbf{k} , \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 são, respectivamente a condutividade do sistema ternário, da mistura aquosa binária de Li_2SO_4 (1) + água e PEG (2) + água, A , B e C são parâmetros ajustáveis do modelo. A Figura 7 mostra os diagramas de dispersão dos valores observados versus preditos de \mathbf{k} , onde se observa uma distribuição aleatória dos dados ao longo da reta $y = x$. Neste caso, os resíduos para a fase polimérica foram elevados indicando falta de ajuste do modelo matemático em prever os valores experimentais de \mathbf{k} .

A Tabela 6 mostra os valores das constantes da equação 3 para ambas as fases, assim como os valores do erro padrão. Em relação à fase superior do sistema, tanto a temperatura quanto a concentração do PEG exercem uma diminuição sobre \mathbf{k} . Por outro lado, na fase inferior, o aumento da concentração de sal proporcionou uma elevação desta propriedade \mathbf{k} .

Tabela 5 – Condutividade elétrica de um sistema ternário composto por PEG(1) + sulfato de lítio(2) + água

<i>T / K</i>	Composição Global		Fase Superior			Fase Inferior		
	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>k</i> ₁ / <i>mS · cm</i> ⁻¹	<i>w</i> ₁	<i>w</i> ₂	<i>k</i> ₂ / <i>mS · cm</i> ⁻¹
278,15	23,73	7,45	33,85	3,84	5.563	3,98	14,47	36.308
278,15	23,73	7,45	33,85	3,84	5.209	3,98	14,47	38.763
278,15	24,86	8,25	38,12	3,51	3.429	5,10	15,22	38.500
278,15	24,86	8,25	38,12	3,51	3.429	5,10	15,22	39.962
278,15	27,29	9,21	44,85	2,05	1.719	3,33	19,29	39.904
278,15	27,29	9,21	44,85	2,05	1.677	3,33	19,29	39.640
278,15	29,57	10,02	45,96	1,42	0.897	4,89	19,91	40.167
278,15	29,57	10,02	45,96	1,42	0.913	4,89	19,91	39.553
278,15	31,3	11,12	51,55	0,89	-	3,58	22,78	39.114
278,15	31,3	11,12	51,55	0,89	-	3,58	22,78	38.617
298,15	23,05	7,36	36,28	3,52	8.115	3,02	14,69	43.059
298,15	23,05	7,36	36,28	3,52	6.854	3,02	14,69	45.409
298,15	24,65	8,15	41,48	2,78	5.026	2,84	16,67	43.395
298,15	24,65	8,15	41,48	2,78	5.411	2,84	16,67	45.683
298,15	26,99	9,00	45,78	2,25	3.058	3,13	18,22	44.585
298,15	26,99	9,00	45,78	2,25	3.003	3,13	18,22	47.148
298,15	28,85	9,92	48,12	1,79	1.895	4,51	19,22	45.775
298,15	28,85	9,92	48,12	1,79	1.923	4,51	19,22	47.148
298,15	32,59	10,71	53,48	1,20	0.828	4,59	22,23	44.402
298,15	32,59	10,71	53,48	1,20	0.839	4,59	22,23	45.592
308,15	21,67	6,87	32,59	3,41	6.353	5,21	10,72	42.303
308,15	21,67	6,87	32,59	3,41	5.778	5,21	10,72	45.892
308,15	24,26	7,74	39,87	2,40	3.311	2,70	15,37	44.696
308,15	24,26	7,74	39,87	2,40	3.688	2,70	15,37	45.460
308,15	26,11	8,68	45,30	1,90	2.108	3,89	16,58	45.205
308,15	26,11	8,68	45,30	1,90	2.199	3,89	16,58	46.401
308,15	27,95	9,46	47,54	1,36	1.278	3,97	18,50	46.274
308,15	27,95	9,46	47,54	1,36	1.380	3,97	18,50	46.223
308,15	30,19	10,45	52,70	1,14	1.151	4,33	20,74	46.656
308,15	30,19	10,45	52,70	1,14	4.378	4,33	20,74	46.198
318,15	21,67	6,98	37,38	2,29	7.122	2,20	13,57	66.118
318,15	21,67	6,98	37,38	2,29	6.191	2,20	13,57	63.756
318,15	23	7,30	40,09	1,93	5.849	1,25	15,37	69.628
318,15	23	7,30	40,09	1,93	5.715	1,25	15,37	67.298
318,15	24,55	8,24	44,68	1,75	4.126	0,91	18,09	73.521
318,15	24,55	8,24	44,68	1,75	3.504	0,91	18,09	72.468
318,15	25,96	9,06	47,62	1,27	2.843	0,88	19,96	73.904
318,15	25,96	9,06	47,62	1,27	3.612	0,88	19,96	73.106
318,15	27,69	9,64	50,98	1,06	1.924	1,54	20,88	72.723
318,15	27,69	9,64	50,98	1,06	2.049	1,54	20,88	73.138

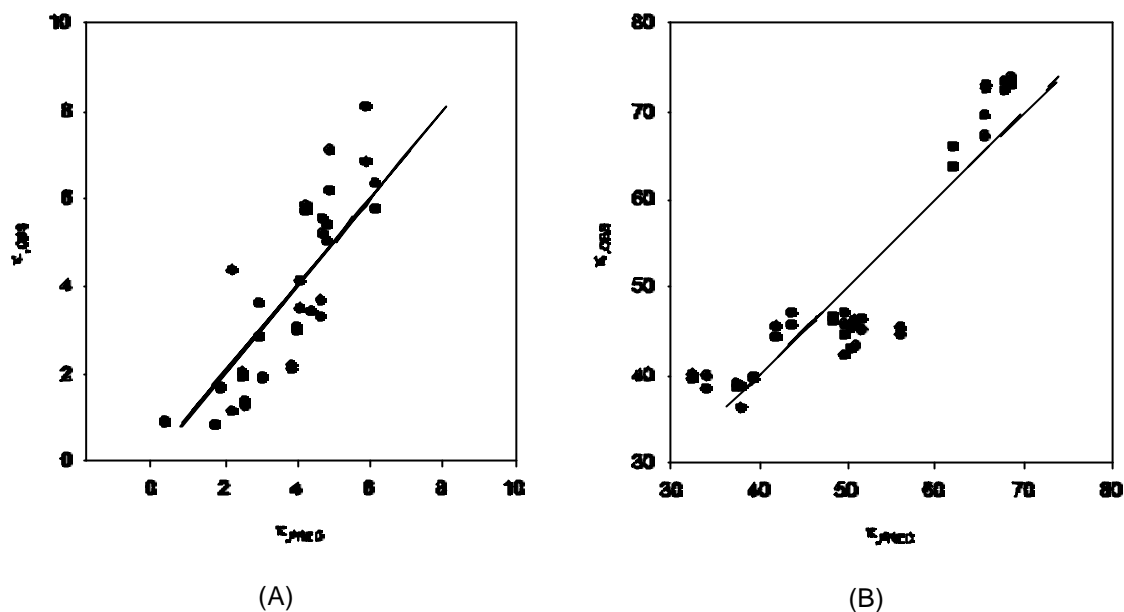


Figura 7 - Diagrama de dispersão dos valores observados versus preditos da condutividade elétrica da fase polimérica (A) e salina (B).

Tabela 6. Parâmetros ajustados da equação 3

Parâmetros	Fase Superior	Fase Inferior
A	-5.00986 ± 0.83653	12.36357 ± 2.85059
B	27.54851 ± 3.30077	17.28103 ± 12.42886
C	-0.32267 ± 0.04176	0.04626 ± 0.17092

Na Figura 8 são mostrados os valores observados e preditos da condutividade elétrica em função da concentração das fases Superior (A) e Inferior (B), para vários valores de temperatura. Observa-se novamente uma falta de ajuste do modelo matemático, indicando sua não adequabilidade em prever os dados observados.

Poucos trabalhos têm sido reportados na literatura sobre a determinação da condutividade elétrica de misturas ternárias. Graber et al.⁴ determinaram a condutividade das misturas ternárias de PEG 4000 + carbonato de sódio + água nas temperaturas de (293.15 a 308.15) K. Os resultados reportados concordam com os obtidos neste trabalho.

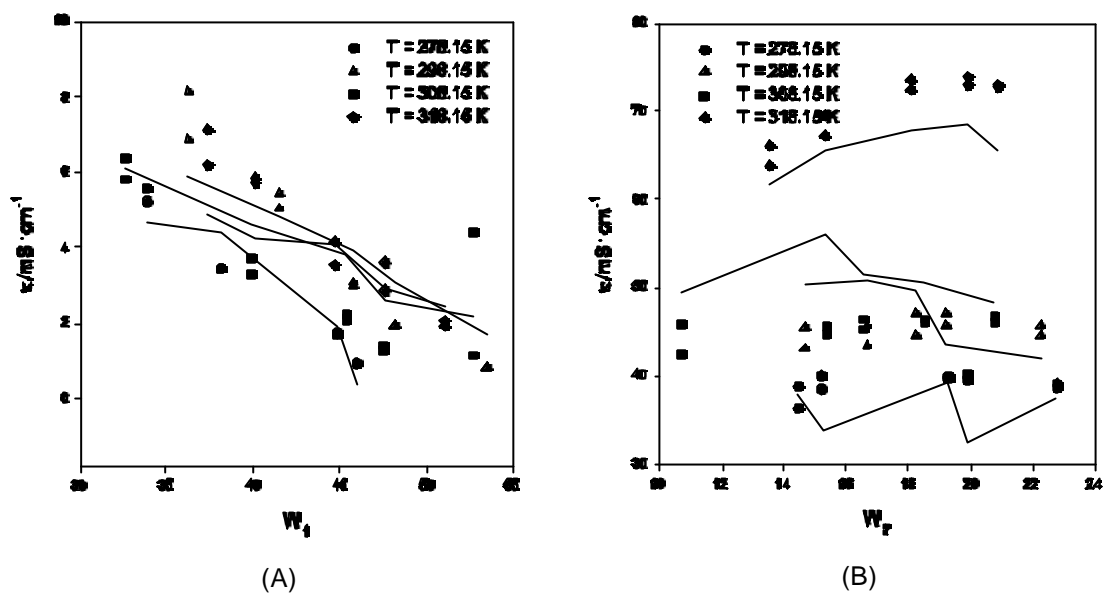


Figura 8 - Efeito da concentração e temperatura sobre a condutividade elétrica das fases Superior (A) e Inferior (B). (●) 278,15 K; (▲) 298,15K; (■) 308,15 K; (◆) 318,15 K.(-) predito.

Este comportamento acima é explicado pela natureza do sal existente na mistura ternária. A molécula de sulfato de lítio possui a capacidade em meio aquoso de transportar corrente elétrica, aumentando a condutividade do meio. A mobilidade individual dos íons aumenta com o aumento da temperatura. Quanto menor for o íon, maior será esta mobilidade. Com relação ao PEG, o aumento da concentração do polímero diminui κ e o aumento da temperatura eleva κ da fase superior. Isso ocorre porque polímeros não possuem cargas elétricas, sendo considerados usualmente como isolantes.

Conclusões

Neste Trabalho, foram determinados experimentalmente valores de viscosidade, densidade, índice de refração e condutividade elétrica de uma mistura ternária composta de Polietileno glicol 4000 + sulfato de lítio + água, em temperaturas que variaram entre (278,15 a 318,15)K. Foi determinado o efeito da concentração e da temperatura a partir de uma mistura binária sobre uma mistura ternária.

Os valores da viscosidade variaram entre (16,282 a 266,424) $10^{-6} m^2 / s$ e (1,151 a 6,885) $10^{-6} m^2 / s$ para fase polimérica (rica em PEG) e fase salina (rica em sal). O modelo matemático utilizado para prever os dados experimentais teve um bom ajuste. Quanto ao efeito da concentração e da temperatura sobre a viscosidade da fase polimérica e fase salina, foi observado uma redução da viscosidade sobre ambas as fases do sistema com elevação da temperatura e um aumento da viscosidade em ambas as fases do sistema com o aumento da concentração.

Com relação à densidade, foi observado que o modelo escolhido apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. Entretanto devido a aproximação dos valores experimentais com os preditos não foi possível avaliar de forma segura o efeito da concentração e da temperatura sobre este parâmetro. Os valores da densidade variaram entre (1074,61 a 1144,53) $kg.m^{-3}$ e (1099,85 a 1212,74) $kg.m^{-3}$ para fase polimérica e fase salina.

O modelo selecionado para o índice de refração, também, não mostrou um bom ajuste dos valores preditos com os valores experimentais. Com relação ao efeito da concentração e da temperatura, pode-se observar que apesar da falta de ajuste do modelo, foi obtido um comportamento quase linear para este parâmetro. Os valores do índice de refração variaram entre (1,382 a 1,420) e (1,354 a 1,374) para fase polimérica e fase salina .

A condutividade elétrica, também, apresentou uma falta ajuste do modelo escolhido, mostrando que os valores preditos ficaram um pouco afastados dos valores experimentais na reta de dispersão. A temperatura e a concentração reduziram a condutividade elétrica do PEG na fase superior. Os valores variaram entre (0,828 a 8,115) e (36,308 a 73,904) $mS.cm^{-1}$ fase polimérica e salina.

Literatura citada

- 1) Coimbra, J.R.; Tommes, J.; Meirelles, A. J.; Kula, M.R. Performance of graesser contactor in the continuous extraction of whey proteins: Mixing, mass transfer and efficiency. *Biosseparation* **1995**,v.5,p.259-268.
- (2) Giraldo-Zuñiga, A. D. Sistemas aquosos polietilenoglicol-sal: separação de á-lactoalbumina e â-lactoglobulina do soro de queijo e hidrodinâmica em um extrator graesser. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Viçosa, MG: UFV, impr. Uni. , **2000**.87p.
- (3) Kula, M. R. ; Kroner, K. H .; Husted, H. Purification of enzymes by liquid-liquid extraction. *Adv. Biochem.Engn* **1982**,v.24,p.73-118.
- (4) Graber, T. A. G.; Hector, R. G.; Carol, C. ; Maria, E. T. Density, Refractive index, Viscosity, and electrical conductivity in the Na₂CO₃ +Poly(ethylene glycol) + H₂O system from (293.15 to 308.15) K. *J.Chem.Eng.Data* **2004**, v.49, p.1254-1257.
- (5) SAS Institute Inc. SAS[®] User's guide: Statistics, Version 8 edition **1999**, Cary: North Caroline.
- (6) SIGMAPLOT versão 8.0 e 9.0 for windows.SPSS INC.Federal and International.**2002**.
- (7) Graber, T. A.; Galleguillos, H.; Asenjo, J. A.; Andrews, B. A. Refractive index, density and viscosity in the NaNO₃ + H₂O + Poly(ethylene glycol) System at various Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2002**,v.47, 174-178.
- (8) Mohsen-Nia, M.; Mbdarress, H.; Rasa, H Measurement and modeling of density, kinematic viscosity, and refractive index for poly(ethylene glycol) aqueous solution at different temperatures. *J.Chem.Eng.Data* **2005**,v.50,p.1662-1666.