

Dissertação de Mestrado

**“Estudo do transporte de potássio através de membranas
líquidas hidrofóbicas utilizando carregadores
do tipo éter coroa”**



Aluno : Alexandre Martinez Antunes

Orientador : Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrío Volpe

*



| | |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE | 10 |
| N.º CHAMADA: | IT/UNICAMP |
| V. | An89e |
| TCMBO BC/ | 26826 |
| PROC. | 667196 |
| C | <input type="checkbox"/> |
| | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO | 11,00 |
| DATA | 08/02/96 |
| N.º CPD | |

CM-00085798-8

Antunes, Alexandre Martinez

"Estudo do transporte de potas
sio através de membranas liqui
das hidrofobicas utilizando ca
T/UNICAMP/An89e

(26826/96)

*Aos meus pais. Nereu e Duília,
que sempre me incentivaram
e deram condições para que eu pudesse
concluir este trabalho.*

Aos meus amigos e familiares

e à Cris...

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. **Pedro Volpe**, pela amizade, incentivo, orientação e paciência no decorrer deste trabalho;
- À **Cristiane**, pelo apoio, amizade e compreensão e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos;
- Aos colegas de grupo : **Sílvia, Amélia, Andréa, André, José Mauro, Rodolpho, Eloi, Lígia, Carmelita, Henrique**;
- Aos amigos do laboratório de Organometálicos : **Luis (pelo companheirismo e piadas diárias), Paula, Marco, Regina, Alba, Cléber (Agapito) e Moisés**;
- A **José Arnaldo, Carlos Eduardo, Mauro Bortolozo, Cristina, Simone, Glória, Andréa, Helena, Noemi, Lucila, Christiana, Iara, Patricio e Deuma**, pela amizade e bons bate-papos;
- Às técnicas do laboratório de organometálicos, **Deuma e Diva**, pelos bons serviços e pela boa vontade de sempre;
- À **Cláudia Martelli**, pela ajuda constante durante a obtenção dos espectros UV-VIS;
- Aos professores **Rogério Custódio, Sebastião Fonseca, Célio Pasquini, Fernando Coelho, Carlos Roque, Inês Valéria, Watson Loh e Anita Marsaioli**, por sua ajuda em discussões ou pelo empréstimo de reagentes;
- À **Joecy, ao Divino, à Claudete e à Beth**, pela ajuda durante o uso do fotômetro de chama;
- Aos funcionários do setor de xerox, **Paula, Iara e Laurindo**;
- Aos funcionários da vidraria: **Fontana, Arlindo, Roque, Marcos e Paulo**;
- Ao Sr. **Nelson Espinazo** e equipe da oficina de manutenção;
- Ao Sr. **Valter** e equipe da oficina mecânica;
- Ao Sr. **Luis Trajano** e equipe da marcenaria;
- Ao Sr. **Riwichi Watanabe**, da Dow Química (BA), pelo éter coroa ionizável;
- Aos funcionários do setor de desenho, **Iveraldo e Eliana**;
- Aos funcionários do setor de datilografia, **Miguel, Ana Maria e Íris**;
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro;
- A todos que direta ou indiretamente colaboraram para o sucesso deste trabalho.

Índice

| | |
|--|----|
| Resumo | 1 |
| Abstract | 2 |
| 1. Objetivos | 3 |
| 2. Introdução | 4 |
| 2.1 Prólogo | 4 |
| 2.2 Biomembranas : modelos de estrutura | 5 |
| 2.3 Biomembranas : novos estudos e aspectos estruturais | 7 |
| 2.4 O interior de membranas : aspectos energéticos | 9 |
| 2.5 Ionóforos : estruturas e propriedades | 11 |
| 2.6 Membranas líquidas sintéticas | 13 |
| 2.7 Emulsões : características, preparação e estabilidade | 16 |
| 2.8 Carregadores sintéticos : estruturas e propriedades | 19 |
| 2.9 Transporte de moléculas orgânicas | 20 |
| 2.10 Carregadores sintéticos | 22 |
| 2.11 Classificação de membranas | 23 |
| 2.12 Desenvolvimento e aplicações de membranas | 25 |
| 2.12.1 Processos de ultrafiltração | 26 |
| 2.12.2 Processos de diálise | 26 |
| 2.12.3 Eletrodialise | 27 |
| 2.12.4 Separação de gases | 27 |
| 2.12.5 Transporte mediado por carregadores | 27 |
| 2.12.6 Processos de liberação controlada | 28 |
| 2.12.7 Desenvolvimento de eletrodos seletivos | 28 |
| 2.12.8 Pervaporação | 29 |
| 2.13 Algumas vantagens e desvantagens no uso de membranas | 29 |
| 2.14 Efeitos importantes nos fenômenos de transporte | 30 |
| 2.15 Observações finais e pesquisas | 31 |
| 3. Parte Experimental | 33 |
| 3.1 Reagentes utilizados | 33 |
| 3.2 Primeira parte : método BLM | 34 |
| 3.2.1 Soluções utilizadas na primeira parte (método BLM) | 35 |
| 3.2.2 Montagem do sistema | 36 |
| 3.2.3 Retirada das alíquotas | 36 |
| 3.3 Curvas de calibração do fotômetro de chama | 36 |
| 3.4 Primeira parte : método LSM | 39 |
| 3.4.1 Aparelhagem utilizada na primeira parte (método LSM) | 40 |
| 3.4.2 Preparo das soluções | 40 |
| 3.4.3 Preparo da emulsão | 41 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.4.4 | Quantificação do potássio | 43 |
| 3.5 | Segunda parte : método BLM | 43 |
| 3.5.1 | Soluções utilizadas na segunda parte | 44 |
| 3.5.2 | Montagem do sistema | 46 |
| 3.5.3 | Quantificação do potássio | 46 |
| 3.5.3.1 | Curvas de calibração | 49 |
| 4. | Resultados e Discussão | 55 |
| 4.1 | Aspectos gerais | 55 |
| 4.2 | Tipos de processos de transporte | 56 |
| 4.2.1 | Difusão simples : um pouco de matemática | 58 |
| 4.2.2 | Difusão de espécies carregadas : a equação de Nernst - Planck | 58 |
| 4.3 | transporte Passivo | 60 |
| 4.3.1 | Transporte passivo simples | 60 |
| 4.3.2 | Transporte passivo facilitado | 61 |
| 4.3.3 | Mecanismo antiporte : o carregador ionizável ácido 2SDB19C6 oxidecanóico | 65 |
| 4.4 | A formação de complexos : aspectos gerais | 71 |
| 4.5 | O método LSM com um carregador ionizável | 76 |
| 4.6 | O transporte com um carregador neutro | 84 |
| 4.7 | Mais sobre a formação de complexos e seus efeitos | 86 |
| 4.8 | Resultados obtidos através do mecanismo simporte | 87 |
| 4.9 | Cálculo de parâmetros termodinâmicos | 105 |
| 5. | Conclusões | 113 |
| 6. | Bibliografia | 115 |
| 7. | Apêndice | 121 |

Resumo

No presente trabalho investigamos o transporte seletivo de cátions potássio através de uma membrana líquida hidrofóbica (clorofórmio). Como carregadores foram empregados éteres coroa e foram utilizados dois métodos de transporte: **BLM** ("Bulk Liquid Membrane") e **LSM** ("Liquid Surfactant Membrane").

Utilizando o éter coroa ionizável ácido 2-sym(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico foram estudadas, pelos métodos BLM e LSM, a 298 K, a eficiência e a seletividade deste carregador no transporte de potássio a partir de soluções diluídas e saturadas contendo íons sódio e potássio nas razões ($\text{Na}^+ : \text{K}^+$) 1 :: 1 e 29 :: 1. A seletividade deste carregador só foi observada com soluções equimolares em sódio e potássio, sendo a eficiência constatada apenas com o método LSM.

Utilizando um éter coroa não ionizável (18C6) e o método BLM, estudamos o transporte de potássio, avaliando os efeitos do tamanho e da acidez de grupos de compostos orgânicos isômeros sobre a taxa de transporte de K^+ a 293, 298, 303 e 308 K, de forma sistemática. Cálculos de coeficientes de difusão e de parâmetros termodinâmicos foram feitos, a fim de esclarecer as diferenças de comportamento entre as taxas de transporte observadas. As taxas de transporte obtidas decrescem na seguinte ordem: 2, 5-dinitrofenolato (DNP) > 2, 4-DNP > picrato > paranitrofenolato (ortonitrofenolato > paraaminofenolato > metanitrofenolato > metaaminofenolato).

Foi sugerido que as diferenças de transporte observadas pudessem ser explicadas por formas de ressonância.

Abstract

In the present work we investigated the selective transport of K^+ through a hydrophobic liquid membrane (chloroform). Crown ethers were used as carriers and two transport methods, **BLM** (Bulk Liquid Membrane) and **LSM** (Liquid Surfactant Membrane) were employed.

By using the ionizing carrier 2-sym(dibenze-19-crown-6-oxi) decanoic acid it was studied its efficiency and selectivity on the transport of K^+ at 298 K from dilute and saturated solutions containing Na^+ and K^+ in the ratio of 1 :: 1 and 29 :: 1, by both methods. The selectivity of this carrier was observed only with equimolar solutions containing Na^+ and K^+ , being its efficiency noticed only when the LSM method was used.

By using a neutral carrier (18C6) we studied, systematically, the effect of the size and acidity of groups of organic isomers on the transport of K^+ through a hydrophobic liquid membrane employing BLM, at 293, 298, 303 and 308 K.

Thermodynamic parameters and diffusion coefficients for the compounds were calculated to explain the differences among the observed transfer rates.

We noticed that the transfer rates decreases following the order: 2, 5-dinitrophenolate (DNP) > 2, 4-DNP > picrate > paranitrophenolate (ortonitrophenolate > paraaminophenolate > metanitrophenolate > metaaminophenolate.

It was suggested that these differences in the transfer rates rates could possibly be explained based on resonance structures.

1. Objetivos

O objetivo inicial deste trabalho foi o estudo da extração de íons K^+ de uma solução saturada contendo grande excesso de íons Na^+ , usando um método de transporte através de uma membrana líquida hidrofóbica. Nesta primeira parte testamos como carregador o ácido 2-sym-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico em solução de clorofórmio e estudamos, em várias condições, a eficiência e seletividade deste carregador, utilizando dois métodos: “**Bulk liquid membrane**”, (BLM) e “**Liquid surfactant membrane**”, (LSM), que foram comparados quanto à rapidez de extração.

Numa segunda etapa tivemos como objetivo o estudo sistemático do efeito da variação do tamanho e acidez do ânion e dos efeitos causados pela temperatura sobre o transporte de K^+ , usando um carregador neutro (18-coroa-6; 18C6) pelo método BLM.

2. Introdução

2.1 Prólogo

Ao nosso redor, no dia-a-dia, encontramos membranas líquidas em diversas formas. Uma fase de óleo na superfície da água é uma membrana líquida orgânica muito comum. Bolhas de sabão, de cerveja e de detergentes são exemplos de filmes ou membranas líquidas separando duas fases gasosas. Filmes de óleo sobre superfícies metálicas são utilizados para evitar adesão ou corrosão, agindo como lubrificantes⁽¹⁾.

Detergentes e surfatantes em geral, dissolvidos em água, formam um agregado organizado de moléculas conhecido por micela, que é considerado como um modelo de membrana líquida com carga⁽¹⁾.

Membranas líquidas têm sido estudadas também como modelos de membranas biológicas e como maneira de efetuar separações de espécies químicas a partir de soluções bastante diluídas nestas espécies⁽²⁾.

Já é bem conhecido que as células são separadas de sua vizinhança por finas camadas, denominadas membranas plasmáticas ou simplesmente biomembranas, que consistem de duplas camadas de lipídios regularmente dispostas. Células eucarióticas contêm organelas vesiculares internas como mitocôndrias, núcleo, cloroplastos e lisossomos ; estas são, também, envolvidas por membranas. Os principais constituintes das biomembranas são lipídios, proteínas e oligossacarídeos, que são mantidos juntos por interações não covalentes⁽¹⁾.

2.2 Biomembranas: modelos de estrutura

A elucidação da estrutura das biomembranas foi iniciada em 1896 por Overton, que descobriu que a taxa de transporte de várias substâncias através de membranas de *Nitella*, uma alga gigante, se correlacionam muito bem com o coeficiente de partição entre água e óleo de oliva. Foi sugerido, então, que os lipídios são importantes na organização molecular das biomembranas⁽¹⁾.

O trabalho de Langmuir e colaboradores mostrou que os lipídios podem formar uma estrutura auto organizada conhecida por *monocamada*, na interface água / ar. Eles se distribuem perpendicularmente à superfície com seus grupos hidrofílicos direcionados para a água e os grupos hidrofóbicos direcionados para o ar. O conceito de monocamada levou à idéia de que os lipídios se dispõem de forma organizada para formar biomembranas.

Em 1925 Gorter e Grendel⁽³⁾ extraíram lipídios de células vermelhas do sangue e perceberam que o lipídio extraído ocupava uma superfície duas vezes maior que a calculada para as células vermelhas, e sugeriram que as biomembranas deveriam ser formadas por uma bicamada de lipídios.

Danielli e Davson⁽⁴⁾ propuseram um modelo de biomembrana que mostrava bicamadas de lipídios e uma fase única de proteínas cobrindo cada superfície polar exposta. A partir daí diversos outros modelos de membranas foram propostos.

De acordo com Singer⁽⁵⁾, os princípios de estrutura de proteínas são definidos pelo papel do solvente, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Estes princípios também se aplicam a biomembranas que são complexos ligados não quimicamente entre proteínas e lipídios⁽¹⁾. Os modelos de membranas existentes até então não reconheciam adequadamente tais princípios, mas Nicholson e Singer propuseram um novo modelo denominado “modelo de mosaico fluido”, apresentado na figura 1. O modelo de mosaico fluido sugerido por Nicholson e Singer⁽⁵⁾ apresenta a estrutura básica da biomembrana como sendo uma bicamada de lipídios, sendo que a localização das proteínas é assimétrica. As proteínas são incorporadas na

bicamada lipídica num padrão de mosaico, estando algumas delas dispostas perpendicularmente à membrana, e outras aderindo fortemente na mesma, ficando dispostas longitudinalmente.

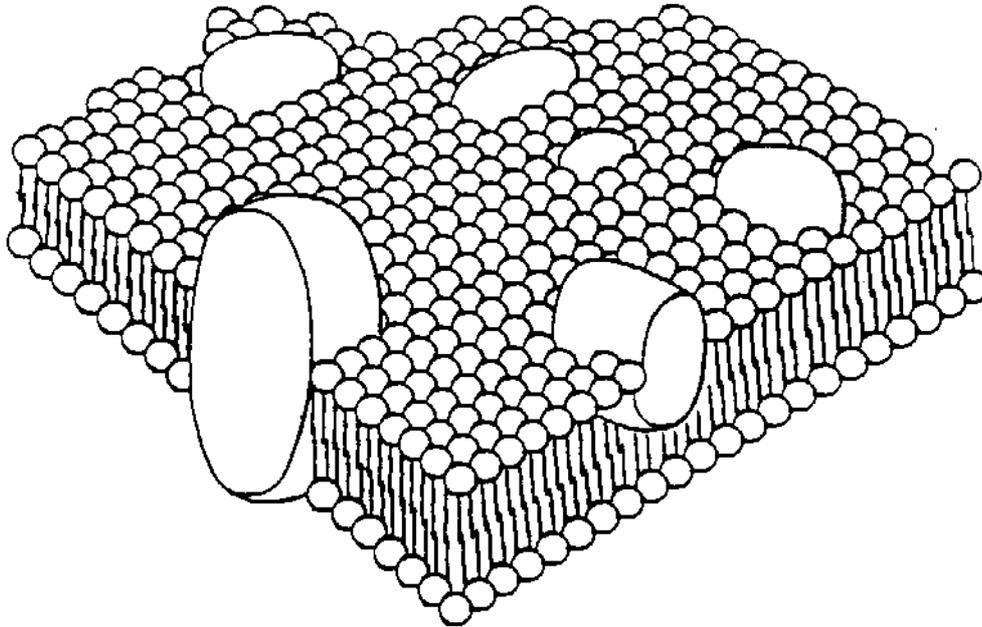


Figura 1: Modelo de mosaico fluido segundo Nicolson e Singer

Estudos com microscopia eletrônica forneceram a primeira evidência da presença de proteínas integrais em muitas biomembranas: é feito um congelamento rápido em N_2 líquido e em seguida a membrana é fraturada pelo impacto da lâmina de um micrótomo, sendo que a clivagem ocorre ao longo de um plano no meio da bicamada, obtendo-se assim uma vista do interior da membrana⁽¹⁾.

A bicamada das membranas celulares é composta de fosfolípidios. A imagem obtida após a reação entre uma sonda (contrastador) e a cabeça polar dos grupos fosfolípidicos permite, ainda, estimar a espessura da membrana (um valor entre 5 e 10 nm)⁽¹⁾.

Em água os fosfolípidios se organizam facilmente para formar bicamadas. Quando eles são dispersos em solução salina e é feita uma sonificação, são formadas vesículas fechadas e a membrana é composta de uma única bicamada (lipossomo). Uma outra membrana lipídica bem conhecida é a bicamada planar, formada pela

injeção de fosfatidilcolina em decano, por exemplo, em um pequeno orifício numa partição entre dois meios aquosos : uma bicamada de lipídios é formada espontaneamente. Outro método para formação de membranas recentemente desenvolvido e bastante utilizado é aquele no qual uma monocamada de lipídios é formada em duas soluções separadas por um filme plástico com pequeno orifício⁽¹⁾.

Uma vez que um lipídio é um surfatante natural, pode-se dizer que a membrana celular é um tipo de membrana líquida.

2. 3 Biomembranas:novos estudos e aspectos estruturais

Já se sabe que existe uma assimetria da biomembrana com relação a seus componentes. Tomando como exemplo a membrana de eritrócitos humanos, vemos que sua metade externa tem esfingomiéline e fosfatidilcolina como componentes principais, e a metade interior tem fosfatidiletanolamina e fosfatidilserina.

Um aspecto importante na biomembrana, além da movimentação molecular da cadeia de carbono, é sua fluidez, dada pelas propriedades dinâmicas e movimentos translacionais dos componentes como proteínas e lipídios. Estas propriedades foram bastante estudadas através de vários métodos biofísicos e bioquímicos⁽¹⁾.

McCornell⁽⁶⁾ e Trauble⁽⁷⁾ mostraram a difusão lateral de fosfolipídios numa bicamada usando a técnica de ESR.

A difusão lateral foi também constatada por Frye e Edidin, que observaram o movimento de um corante fluorescente ligado a uma proteína, usando técnicas de microscopia e fluorescência. Corantes fluorescentes verde e vermelho foram ligados às membranas protéicas de células de ratos e de humanos, usando a reação antígeno-anticorpo. Após a fusão dos dois tipos de células, a proteína com o corante vermelho ocupou metade das células fundidas, e a proteína com o corante verde ocupou a outra metade. Após 40 minutos a 37°C as fluorescências verde e vermelha foram

misturadas. Este processo não consumiu energia (hidrólise de ATP) e nenhum efeito de um reagente inibidor de síntese de proteínas foi observado, indicando que a mistura foi formada apenas pela difusão de proteínas⁽¹⁾.

Kornberg e McCornell⁽⁸⁾ mostraram que as moléculas de lipídios podem se mover também de um lado da bicamada do lipossomo para o outro lado, sendo este movimento chamado de “flip-flop”, para distingui-lo da mobilidade translacional no plano (difusão lateral).

Entre as funções das biomembranas uma das mais importantes é o transporte ativo, ou seja, o transporte contra um gradiente de concentração. É esse mecanismo que permite a muitos organismos viver num ambiente pobre em nutrientes. O transporte ativo desempenha papel importante também no corpo humano. Por exemplo, a concentração de íons sódio dentro das células é menor que fora delas, enquanto que para os íons potássio ocorre o contrário. Na^+ e K^+ podem fluir para dentro ou fora das células de acordo com um gradiente de concentração. Assim, a manutenção de gradientes de concentração através da membrana celular reflete a existência de um sistema de transporte que bombeia Na^+ para fora e K^+ para dentro da célula. Cerca de 70 % da energia metabólica é usada para este transporte. O gradiente de íons sódio é usado para o transporte ativo de vários nutrientes, como açúcares e aminoácidos, e para a excitação dos nervos. Para a transmissão de informação e contração muscular é essencial o transporte de $\text{Ca}^{+2(1)}$.

2.4 O interior de membranas: aspectos energéticos

Existem dois tipos básicos de membranas para separação: líquidas e sólidas. As primeiras normalmente oferecem maior seletividade a um íon que se quer separar, enquanto que as sólidas geralmente oferecem maior estabilidade para usos práticos.

O interior de uma bicamada lipídica é um meio de baixa constante dielétrica e portanto apresenta uma barreira energética muito alta para a passagem de pequenos íons como Na^+ e $\text{K}^{+(9)}$.

A equação de Born define w como sendo a energia requerida para transferir um íon de raio r e carga z de uma fase aquosa semi-infinita (constante dielétrica ϵ_0) para uma membrana de constante dielétrica ϵ_m :

$$w = (a/r) (1/\epsilon_m - 1/\epsilon_0), \text{ com } a = z^2 e_0^2 / 8 \pi \epsilon_0 kT \text{ (eq. 1)}$$

onde: e_0 = carga elementar = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo = $8,85 \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹

w = energia, expressa em unidades de kT (J)

T = temperatura absoluta (K)

k = constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹

z = carga do íon (C)

r = raio iônico da espécie em estudo (m)

Calculando o valor de w para um íon como potássio não hidratado, ($r = 0,13$ nm) e fazendo $\epsilon_m = 2,1$ encontramos um valor extremamente alto: $w = 100$ unidades de kT .

Na vizinhança da interface do meio dielétrico (membrana), o íon sofre a influência de uma força (a chamada força imagem) que tende a atraí-la para o meio

com maior constante dielétrica (no caso, a água)⁽⁹⁾. A energia potencial $w(x)$ do íon na membrana portanto, tem a forma de uma barreira com um pico achatado no centro, conforme mostra a figura 2.

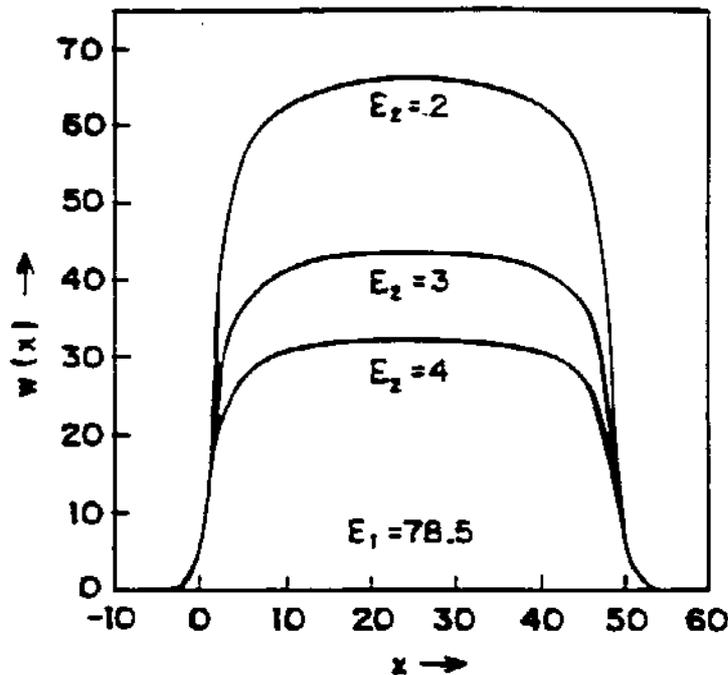


Figura 2: Energia potencial no interior de membranas

Uma membrana pode ser vista como sendo uma barreira semi permeável entre duas fases. Esta barreira pode restringir o movimento de moléculas através dela de maneiras específicas, e pode ser sólida, líquida ou mesmo um gás⁽¹⁰⁾.

Entre os modos de restrição que uma membrana pode impor podemos citar: exclusão pelo tamanho, diferenças no coeficiente de difusão, carga elétrica e diferenças de solubilidade⁽¹⁰⁾.

A característica central da maioria dos sistemas de membranas líquidas utilizados atualmente é a velocidade da transferência de massa comparada à obtida quando se usa uma membrana sólida. Isto está ligado à permeabilidade da membrana,

que depende fortemente da presença de constituintes especializados que possam criar caminhos energeticamente favoráveis para o transporte de íons através de um meio apolar (representado pela membrana)⁽¹⁰⁾.

Numa primeira aproximação, a bicamada pode ser representada por um filme dielétrico interposto entre os dois meios aquosos.

Para um transporte efetivo através de uma membrana líquida, é adequado o uso de um carregador que se una fortemente ao íon de interesse. Além da seletividade, também a permeabilidade através da membrana é melhorada com o carregador.

O sistema de membrana líquida seletiva pode ser planejado usando a arquitetura molecular de espécies carregadoras. Uma das sínteses mais promissoras é a de substâncias que mimetizam os carregadores biológicos, chamados “ionóforos”⁽¹⁾.

2. 5 Ionóforos: estruturas e propriedades

Embora os antibióticos **nigericina** e **lasalocid** (exemplos de ionóforos naturais) tenham sido isolados por Berger⁽¹¹⁾ em 1951 a partir de culturas de *Streptomyces*, a função de transporte destes compostos foi conhecida somente no final da década de 60⁽¹²⁾.

Ionóforos podem ser caracterizados como receptores que formam complexos lipofílicos estáveis com espécies hidrofílicas, sendo capazes de transportar tais espécies através de membranas naturais ou artificiais.

A maioria dos ionóforos possui a capacidade de discriminar entre cátions metálicos de diferentes tamanhos. Por exemplo, a **valinomicina** tem uma afinidade 10000 vezes maior para íons potássio que para sódio. É necessário um ajuste geométrico e topológico mútuo entre o ionóforo e a espécie convidada para que haja a estabilização do aduto, que é normalmente um complexo 1: 1. A figura 3 mostra o complexo formado entre K^+ e a **valinomicina**⁽¹²⁾.

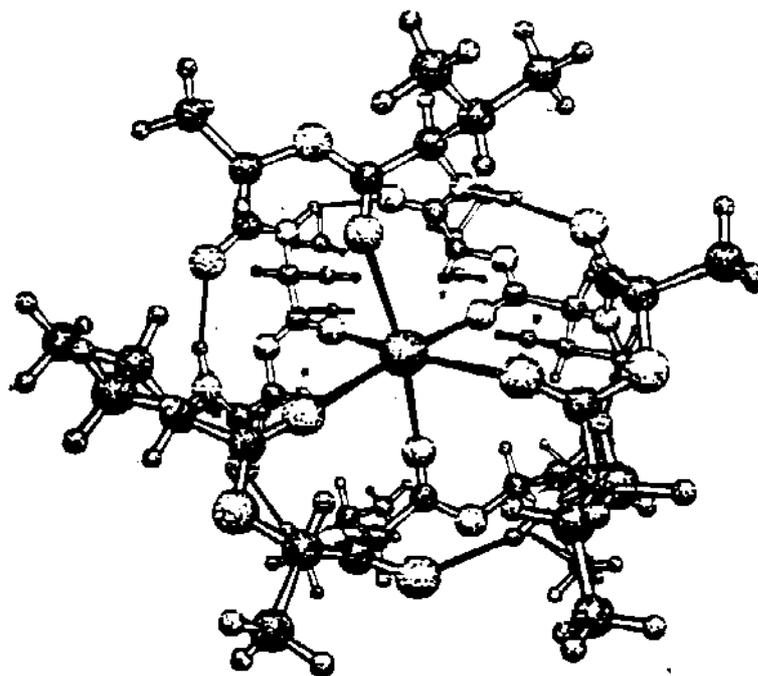


Figura 3: Complexo de K^+ e valinomicina

São conhecidos muitos tipos de ionóforos, que variam bastante em composição química e tamanho molecular, mas todos se baseiam nos mesmos princípios de transporte por biomembranas. Alguns exemplos de estruturas destes compostos são mostrados na figura 4.

O monensin tem várias estruturas moleculares que são comuns em outros ionóforos naturais. Embora seja um antibiótico poliéter acíclico, ele forma complexos lipofílicos altamente estáveis com muitos cátions metálicos. Tal complexação provém da conformação pseudo cíclica característica, sugerida por Agtarap e colaboradores⁽¹³⁾ no qual grupos $-CO_2^-$ e $-OH$ adequadamente dispostos nas extremidades das cadeias são ligados por pontes de hidrogênio intramolecular cabeça-cauda⁽¹⁾.

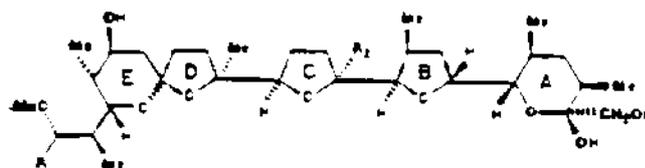
O monensin neutro livre também existe numa conformação pseudo cíclica mas há diferenças importantes nas posições dos átomos de oxigênio do éter entre os monensins neutros e os complexados com cátions metálicos. Algumas distâncias O--O variam de 1 Å quando se passa de complexos monensin-prata para monensin livre⁽¹⁴⁾.

2.6 Membranas líquidas sintéticas:

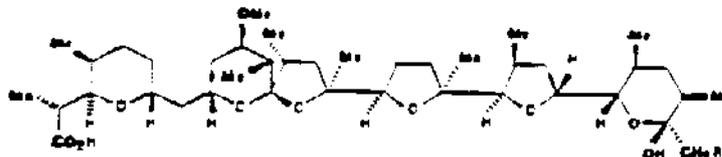
Cinco tipos específicos de membranas líquidas sintéticas têm sido estudados: "bulk liquid membrane"(BLM), "liquid surfactant membrane"(LSM), "thin sheet supported liquid membrane"(TSSLM), "hollow fiber supported liquid membrane"(HFSLM) e "two module hollow fiber supported liquid membrane"(TMIIFSLM). A figura 5 mostra estes sistemas de forma esquematizada⁽¹⁾.

Os sistemas "bulk" (BLM) requerem pequenas quantidades de material e a razão entre os volumes das fases aquosa e orgânica pode ser tão baixa como 2: 1. Os resultados obtidos têm desvios padrão às vezes altos, tornando difícil uma boa modelagem do sistema em alguns casos⁽¹⁵⁾.

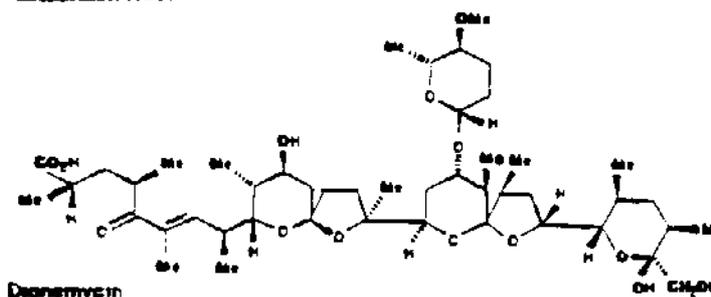
Usando o método TSSLM pode-se prever o comportamento de sistemas HFSLM que trabalhem em condições idênticas. No entanto existem muitas desvantagens, como a necessidade de usar solventes e carregadores extremamente hidrofóbicos e a taxa de transporte ser muito baixa, o que leva à inviabilidade comercial do processo⁽¹⁵⁾.



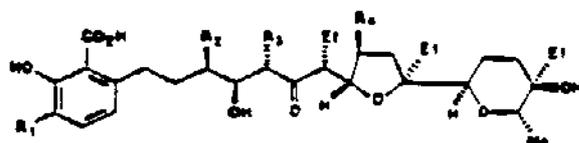
Monensin: $R_1 = \text{CHMeCO}_2\text{H}$; $R_2 = \text{Et}$



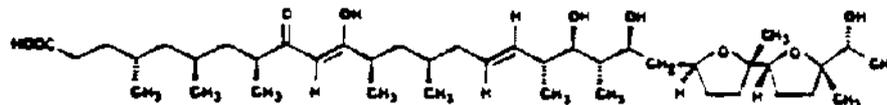
Nigericin: $R = \text{OH}$
 Gersonium: $R = \text{H}$



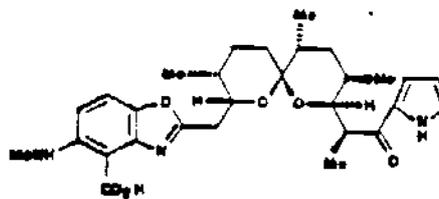
Doanemycin



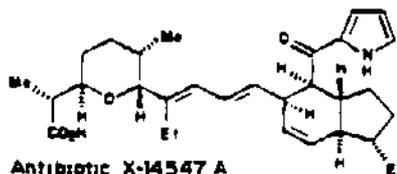
Lasalocid A: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Me}$



Ionomycin



Antibiotic A23187



Antibiotic X-14547 A

Figura 4: Estruturas de ionóforos

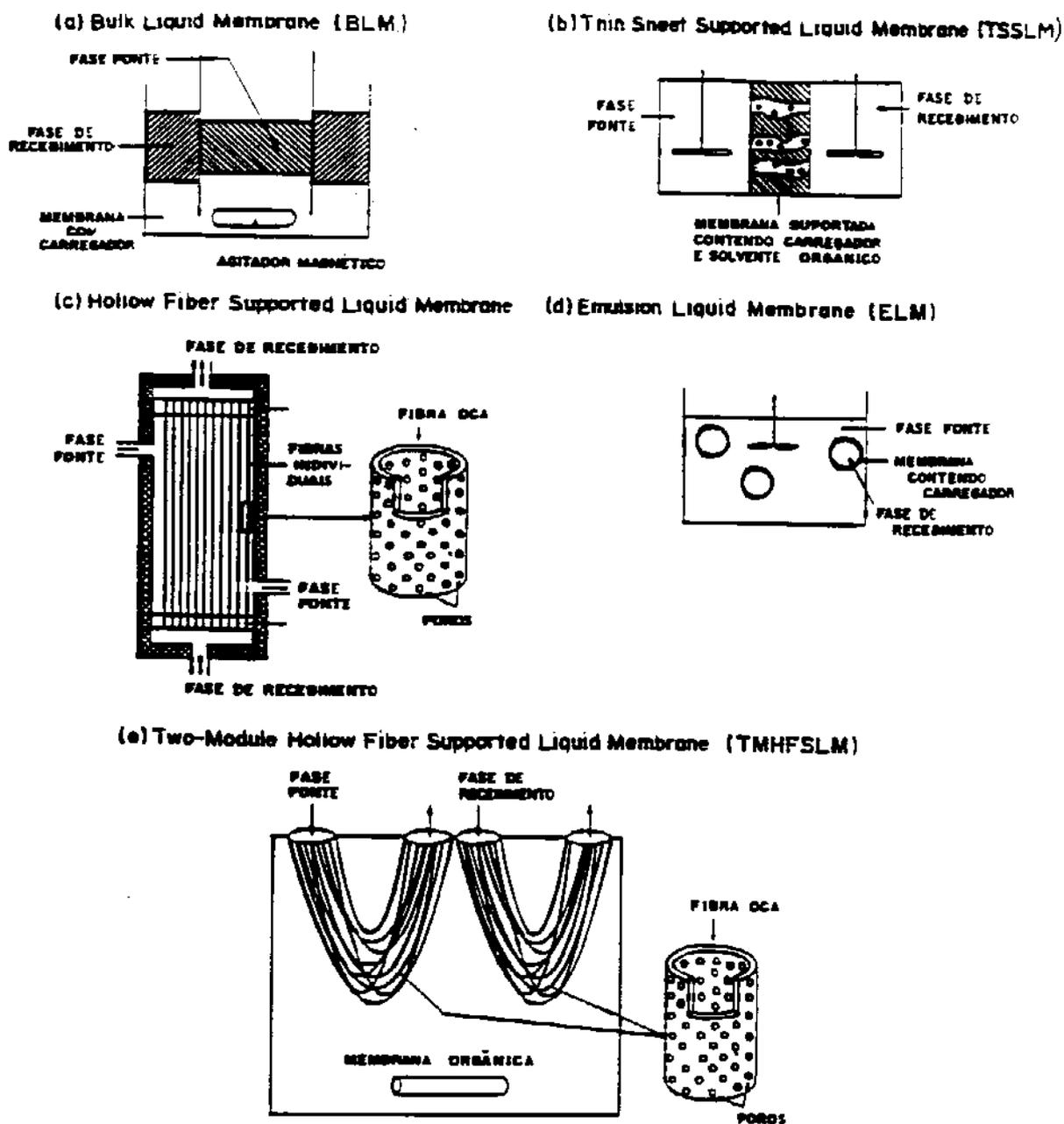


Figura 5: Sistemas de membranas sintéticas

A área superficial e a espessura da membrana dos sistemas HFSLM permitem um transporte rápido, embora não tão rápido como no caso do LSM. Uma grande vantagem, especialmente a nível industrial, é a facilidade de introdução das fases fonte e de recebimento. Entre as desvantagens estão a obrigatoriedade do uso de solventes muito hidrofóbicos e a dificuldade de preparação de macrociclos hidrofóbicos.

No campo de processos com membranas líquidas os sistemas LSM têm a vantagem de possuir uma grande área superficial de troca, o que determina uma elevada taxa de transferência através da membrana. Muitas pesquisas com estes sistemas provaram que eles são extremamente úteis na recuperação de metais e remoção e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes industriais⁽¹⁶⁾.

2.7 Emulsões: características, preparação e estabilidade

Uma emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos imiscíveis na forma de pequenas gotas nas quais um componente está disperso no outro⁽¹⁷⁾.

Na emulsão clássica podemos ter óleo disperso em água ou água dispersa em óleo, sendo esta última conhecida como emulsão inversa. Esta terminologia é importante porque a emulsão assume sempre as propriedades características da fase externa, e isto é um fator chave no planejamento de uma formulação.

Algumas emulsões são encontradas na natureza; podemos citar três exemplos mais comuns, que são o leite, o látex de mamoeiro e a borracha de látex, que são estabilizadas por agentes naturais⁽¹⁷⁾.

Uma característica marcante das emulsões é que elas são inerentemente instáveis, desfavorecendo sua armazenagem por longos períodos de tempo.

Além do seu uso em sistemas de membranas líquidas para separações, as emulsões são usadas em muitas áreas como indústrias têxteis, de alimentos,

farmacêutica, de tintas, no tratamento de couro e de metais, polimerizações, limpeza, polimento. na agricultura e em cosméticos⁽¹⁷⁾.

A instabilidade de uma emulsão pode ocorrer por coalescência ou pelo processo de “creaming”. O “creaming” (ou sedimentação) acontece quando as duas fases diferem muito em densidade e as partículas da mesma são muito grandes inicialmente ou então se tornam muito grandes durante o processo de emulsificação, de maneira que já não respondem ao movimento Browniano. Caso não haja coalescência ou aglomeração a emulsão pode ser redispersada e voltar a ter características adequadas. Porém, há uma tendência à coalescência após o “creaming”. Para evitar este problema é possível alterar a densidade de um dos componentes, diminuir o tamanho das partículas (aumentando a velocidade de agitação durante o preparo, por exemplo), alterar a carga das partículas ou aumentar a viscosidade da fase contínua⁽¹⁷⁾.

A coalescência é um processo freqüentemente irreversível e é considerado um caso de instabilidade verdadeira. Ela pode ser reversível somente se uma quantidade relativamente grande de agente emulsificante é usada e se este tiver sido escolhido para permitir uma grande facilidade de emulsificação. Além disso, se durante a preparação for necessário um esforço mecânico considerável (alta rotação) a coalescência que vier a ocorrer será irreversível⁽¹⁷⁾.

O processo de coalescência pode ser visto como sendo a ruptura do filme interfacial no ponto de junção de duas partículas da fase descontínua. Uma forma de se evitar este processo é fazer uma escolha cuidadosa do emulsificante, o que nem sempre pode ser feito da melhor maneira, uma vez que outros fatores precisam ser levados em conta⁽¹⁷⁾. Uma citação interessante sobre emulsões é feita por Tsukube⁽¹⁾: “é fácil preparar uma emulsão, porém é difícil prepará-la *bem*”; esta frase é atribuída a Schwind, Gilligan e Cussler (citado na ref. 1).

Ao se planejar uma emulsão deve-se levar em consideração fatores como ingredientes principais, tipo de emulsão desejada, tamanho de partículas no início e durante a emulsificação, e o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) dos surfatantes. O HLB é uma expressão que indica a atração relativa simultânea de um agente

emulsificante pela água e por óleo. Sua determinação é feita a partir da composição química e grau de ionização de um dado agente⁽¹⁷⁾.

Na literatura⁽¹⁸⁾ encontramos um diagrama de fases ternário - mostrado na figura 6 - que nos indica a quantidade aproximada de água, óleo mineral e surfatante necessária para se obter diversos tipos de emulsões.

Vale a pena esclarecer que há diferença entre emulsão e membrana líquida de surfatante (geralmente chamados, em inglês, de “emulsion” e “emulsion liquid membrane”, respectivamente), embora a aparência dos dois sistemas seja muito semelhante⁽¹⁾. Uma microgotícula de emulsão é uma minúscula quantidade de um líquido recoberta por uma camada de surfatante ; este modo simples não pode ser chamado de “membrana líquida”. Na realidade só temos uma membrana se colocamos uma emulsão O/W (óleo em água) em meio não aquoso ou se colocamos uma emulsão W/O (água em óleo) num meio aquoso, formando emulsões múltiplas.

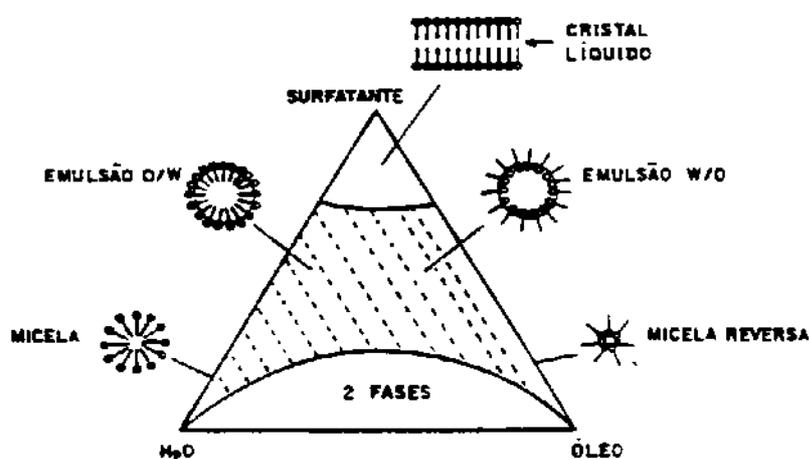


Figura 6: Diagrama ternário de fases para formação de emulsões

2.8 Carregadores sintéticos: estruturas e propriedades

Embora existam diversos tipos de carregadores, todos agem baseados no mesmo princípio: acomodam a espécie de interesse (um cátion, um ânion ou uma molécula neutra) em cavidades características em virtude da ligação de grupos polares com a espécie a ser transportada e tornam os complexos solúveis em membranas lipídicas não polares.

Um grande número de compostos com estrutura do tipo coroa tem sido explorado como carregadores específicos para cátions, ânions e espécies neutras. Eles acomodam a espécie em estudo em suas cavidades internas, em virtude da presença de grupos doadores de elétrons.

Em química, o estudo dos processos envolvendo estes compostos é chamado de estudo das interações “hospedeiro-convidado”, uma vez que estruturas em forma de coroa podem “hospedar” um “convidado” nas suas cavidades internas através de interações com seus grupos doadores.

Uma distinção é feita, atualmente, entre os anéis de oligoéteres clássicos (éteres coroa) e os coronandos monocíclicos, criptanos esféricos oligocíclicos e podandos acíclicos, baseando-se em aspectos topológicos⁽¹⁹⁾.

Carregadores monocíclicos multidentados com qualquer tipo de átomo doador são chamados coronandos, enquanto que o termo éter coroa se aplica somente quando o átomo doador for oxigênio.

Os éteres coroa foram introduzidos por Pedersen⁽²⁰⁾ em 1967, que publicou estudos da extração de metais alcalinos usando estes compostos em solução de clorofórmio. A partir daí muitos estudos similares foram feitos usando picrato, clorofórmio e éteres coroa. Mc Dowell⁽²¹⁾ cita várias referências contendo estes estudos, que foram úteis para estabelecer a seletividade e o comportamento de éteres coroa em diversos sistemas.

Nos primeiros estudos foi empregado picrato como ânion organofílico. Tais estudos tiveram como finalidade examinar a complexação relativa de metais alcalinos

com éteres coroa através da medida da extração do picrato (usando técnicas espectrofotométricas), com soluções em clorofórmio⁽²²⁾.

Entre estes compostos, a maioria dos que são mais facilmente encontrados são pouco utilizados, restringindo-se a procedimentos em química analítica. Por exemplo, coroas benzo substituídas têm solubilidade muito limitada em solventes de baixa polaridade como os alifáticos e aromáticos substituídos. Outros éteres coroa, que não têm substituintes na estrutura são extremamente solúveis em água e nem sempre podem ser usados. A fim de se conseguir uma extração rápida e com sucesso é necessário analisar previamente a distribuição e a solubilidade dos reagentes, escolher o ânion adequado, verificar a seletividade que pode ser obtida e analisar os custos para compra ou síntese de novos carregadores⁽²¹⁾.

O transporte de ânions é similarmente mediado por um carregador que deve possuir sítios apropriados para a ligação com ânions e partes hidrofóbicas adequadas.

Hospedeiros neutros podem ser transportados entre duas fases orgânicas através de uma membrana aquosa por carregadores solúveis em água.

2.9 Transporte de moléculas orgânicas

De maneira diferente de íons inorgânicos, as moléculas orgânicas são muitas vezes obtidas como misturas de estereoisômeros. Na preparação de medicamentos e pesticidas, por exemplo, são frequentemente encontrados racematos. Uma pesquisa de 1988 feita no Japão revelou que cerca de 40% dos medicamentos e 90 % dos pesticidas usados naquele país são apresentados como misturas racêmicas. Quando, entretanto, se faz necessária a separação de tais isômeros é preciso empregar processos de alto custo, uma vez que isômeros têm propriedades químicas e físicas muito próximas. Mais uma vez os processos de separação com membranas líquidas são empregados com vantagens ; são métodos fáceis, úteis e favoráveis à resolução especialmente de enantiômeros em larga escala⁽²³⁾.

Em 1973 Behr e Lehn⁽²⁴⁾ publicaram o primeiro sistema artificial de transporte de aminoácidos. Em 1974 um trabalho sobre a diferenciação de enantiômeros do éster metílico da fenilglicina, usando um sistema BLM, foi realizado por Newcomb, Hegelson e Cram⁽²⁵⁾.

Embora existam muitos artigos publicados sobre os sistemas de transporte abióticos capazes de transportar carregadores hidrofílicos neutros através de membranas líquidas orgânicas, são raros os exemplos de sistemas que podem transportar tais carregadores ativamente (ou seja, contra um gradiente de concentração - transporte "uphill").⁽²⁴⁾

Um composto que tem sido bastante usado como carregador de moléculas hidrofílicas através da membrana celular é o ácido fenilborônico (PBA), capaz de mediar o transporte de sacarídeos e ribonucleosídeos. Carregadores solúveis em água e que contêm um diol formam adutos lipofílicos com o PBA, através de uma reação reversível.⁽²³⁾

Sacarídeos são moléculas altamente hidrofílicas, de modo que são muito insolúveis em solventes orgânicos; no entanto, usando-se um carregador lipofílico apropriado, até mesmo estes sacarídeos podem ser transferidos. Sabe-se que 1, 2- e 1, 3-dióis reagem com ácido bórico ou com fenilborônico, formando ésteres que se decompõem em meio ácido. Usando esta reação reversível, Shimbo⁽²⁶⁾, Nishimura, Yamaguchi e Sugiura estudaram o transporte de hexoses contra um gradiente de concentração com um sistema BLM, usando ácido fenilborônico e cloreto de trioctilmetilamônio (TOMA).

Ainda no transporte de açúcares podem ser usados, segundo Högberg⁽²⁷⁾ e⁽²⁸⁾, macrociclos produzidos pela condensação resolucinol-aldeídos.

Em 1988 Aoyama, Tanaka, Toi e Ogoshi⁽²⁹⁾ obtiveram sucesso na extração de monossacarídeos, vitaminas B₂ e B₁₂ de soluções aquosas através de membranas de CCl₄ ou benzeno, empregando vários compostos.

Ciclofanos e ciclodextrinas podem ser usados como carregadores de compostos aromáticos, conforme estudos de Harada⁽³⁰⁾. Microemulsões, ciclofanos ionizados e

ciclodextrinas modificadas têm sido utilizadas para esse fim. Armstrong⁽³¹⁾ investigou ainda a separação seletiva de proteínas.

2. 10 Carregadores sintéticos

Existem muitos outros tipos de carregadores, porém vamos citar apenas alguns mais comuns:

* Os coronandos, que podem ser de muitos tipos diferentes conforme se varia o número, o tipo e a distribuição de heteroátomos doadores. Na figura 7, itens **a**, **b**, **c**, **d** e **e** são mostrados algumas estruturas de coronandos⁽¹²⁾;

* Os criptanos, que têm, na sua forma mais simples, estruturas semelhantes aos éteres coroa (apenas substituindo oxigênio por nitrogênio). São formados pela ligação em ponte de um éter coroa monocíclico com uma cadeia adicional de oligoéter, levando a compostos bicíclicos⁽¹²⁾. Os itens **f**, **g** e **h** da figura 7 mostram exemplos destes compostos ;

* Compostos que foram desenvolvidos com baixo custo, com estrutura em forma de coroa porém com cadeia aberta. A preparação destes compostos é simples, uma vez que não é necessária a ciclização da cadeia e a reação geralmente dá alto rendimento⁽¹²⁾.

Este tipo de carregador foi utilizado por Tsukube⁽³²⁾ em estudos de transporte de cátions orgânicos de aminas biogénicas. Exemplos desta moléculas estão na figura 7, itens **i**, **j** e **k** ;

* Os podandocoronandos⁽¹²⁾, itens **l**, **m** e **n** ;

* As oligocetonas macrocíclicas⁽¹²⁾, itens **o** e **p** ;

* Os esferandos⁽¹²⁾, itens **q**, **r**.

Muitos livros e artigos têm fornecido detalhes adicionais sobre os sistemas com membranas, e Lonsdale⁽³³⁾ dá um bom resumo do desenvolvimento e evolução destes sistemas, separando sua discussão em duas partes: antes e depois de 1950. Este artigo

é uma excelente fonte para leituras complementares sobre o desenvolvimento e novas utilizações de membranas.

2.11 Classificação de membranas:

Apresentamos a seguir uma versão simplificada da classificação de membranas quanto à estrutura; existem outras formas de classificação, como por função, mas a mais comum é por estrutura⁽¹⁰⁾.

1. Membranas poliméricas:

- a) película assimétrica
- b) filme homogêneo
- c) amorfa
- d) composto

2. Membranas líquidas

- a) filmes suportados
- b) emulsões duplas
- c) "bulk" (BLM)

3. Membranas sólidas

- a) cerâmicas
- b) vidros
- c) metais

4. Membranas de troca iônica

- a) catiônica
- b) aniônica

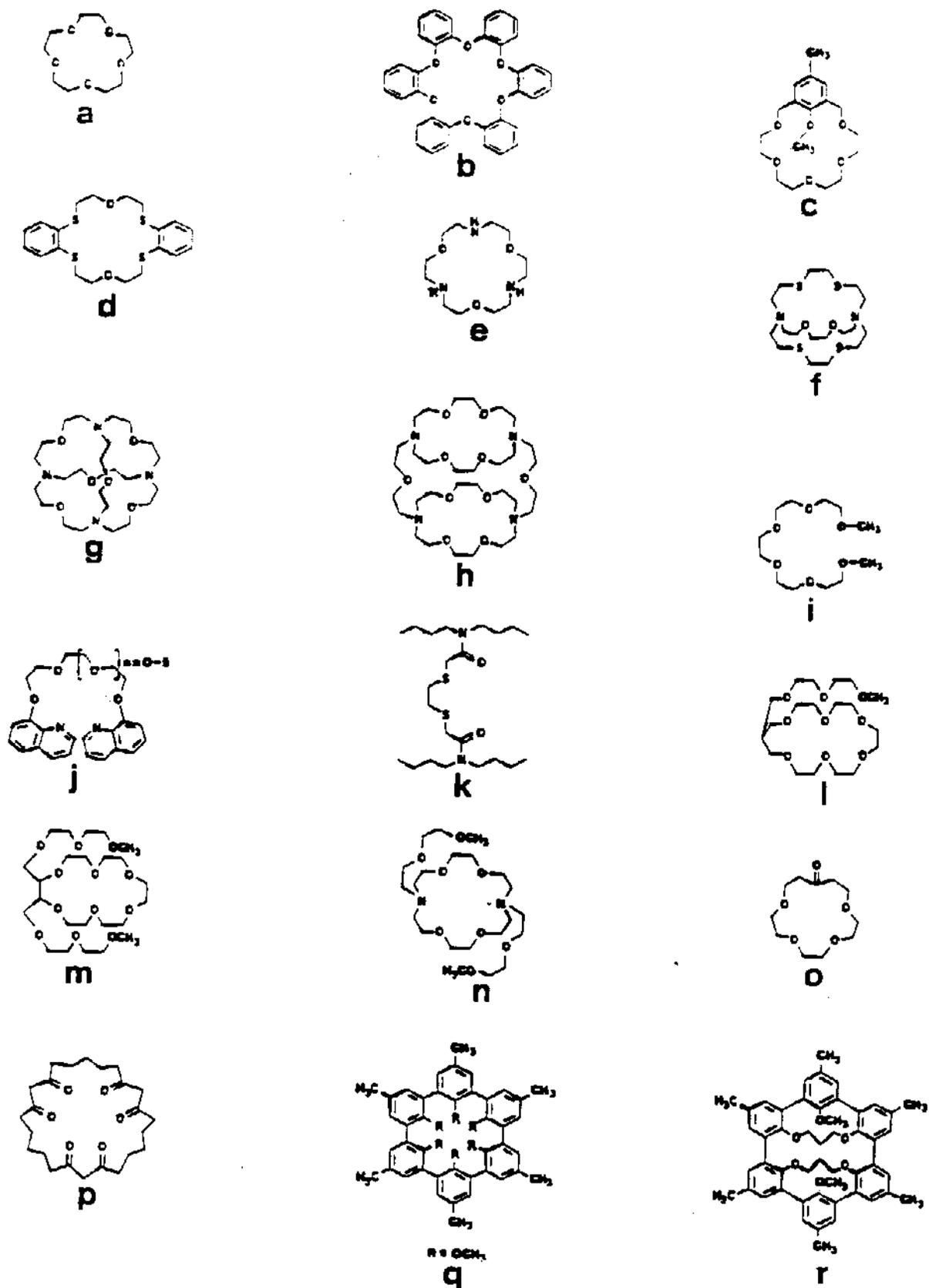


Figura 7: Estruturas de carregadores

2. 12 Desenvolvimento e aplicações de membranas:

Uma nova era na aplicação de membranas líquidas se iniciou no final dos anos 60 quando Li⁽³⁴⁾ patenteou um sistema de separação industrial de hidrocarbonetos, baseado numa membrana líquida de surfatante. Foi, porém, nos anos 50 que foi publicada a primeira aplicação de uma membrana líquida. Ela era do tipo suportada e foi utilizada num sistema de cromatografia gás-líquido⁽³⁵⁾. O potencial deste tipo de membrana, entretanto, foi descoberto por Ward e Robb em 1967⁽³⁶⁾.

Avanços nas técnicas envolvendo sistemas HFS (“hollow fiber supported”) têm contribuído muito para o desenvolvimento da tecnologia de membranas líquidas. Hoje se sabe, por exemplo, que é possível produzir microporos de diâmetros entre 10^{-2} e 10^{-6} m em filmes poliméricos através de processos de bombardeamento de nêutrons sobre estes filmes⁽¹⁾.

Desde a invenção das membranas líquidas por Robb e Li⁽³⁴⁾, um grande progresso foi obtido no estudo desta nova tecnologia de separação e estudos realizados em biociência e biotecnologia mostram a detecção e separação de aminoácidos, ácidos nucleicos e outros solutos orgânicos. Usando surfatantes aniônicos lipofílicos como carregadores foram feitos transportes de acetilcolina, aminoácidos e outros solutos orgânicos.

Tipicamente, o transporte de aminoácidos contra um gradiente de concentração, por um mecanismo de protonação e desprotonação, tem sido realizado com a ajuda de carregadores com carga negativa, como dinonilnaftalenosulfonato⁽²³⁾. Nestes estudos, as taxas de transporte seguiram as lipofilicidades dos cátions de interesse, e o triptofano e fenilalanina foram muito eficientemente transportados.

Sunamoto e colaboradores⁽³⁷⁾ apresentaram uma nova classe de carregadores para o transporte de derivados de aminoácidos. Eles demonstraram que um corante merocianina permitiria o transporte de fenilalanina zwitteriônica através de uma bicamada de lipossomo. Sob irradiação UV o corante é facilmente convertido a um

anel aberto assumindo características zwitteriônicas. Como o carregador zwitteriônico formado parece ter sítios de ligação complementares aos do aminoácido hospedeiro, foi proposta a formação de um par iônico duplo entre os carregadores e os íons hospedeiros na membrana⁽³⁷⁾.

A primeira indicação importante de que uma membrana líquida artificial poderia mimificar o processo de reconhecimento específico de uma membrana biológica foi relatada por Cussler⁽³⁸⁾ em 1971.

2. 12. 1 Processos de ultrafiltração (osmose reversa, microfiltração, hiperfiltração):

A força que permite a separação nestes processos é um gradiente de pressão hidrostática. O gradiente de pressão precisa ser maior que qualquer gradiente de pressão osmótica que se oponha à movimentação molecular. O uso deste tipo de membrana é muito variado. As membranas de osmose reversa são usadas para separar sais e microsolutos de uma solução ; as de hiperfiltração são usadas para separar soluções macromoleculares, como misturas de proteínas e as de microfiltração podem ser usadas para a remoção de bactérias e outros materiais celulares de uma solução, esterilizando-a⁽³⁹⁾(filtros Millipore).

2. 12. 2 Processos de diálise:

A força motriz de separação é um gradiente de concentração.

As membranas de diálise são usadas principalmente para separar sais e microsolutos de soluções macromoleculares como nos processos de purificação de sangue, especialmente⁽¹⁰⁾(hemodiálise).

2. 12. 3 Eletrodialise:

A separação é feita pela aplicação de gradientes de potencial elétrico. A fim de remover seletivamente espécies iônicas, são usadas membranas de troca iônica em conjunto com a aplicação do potencial elétrico. A maior aplicação da eletrodialise é a dessalinização de soluções iônicas⁽¹⁰⁾.

2. 12. 4 Separação de gases:

Para este processo pode ser empregado um gradiente de concentração ou de pressão, sendo que se for empregado o gradiente de concentração é necessário o uso de uma membrana líquida contendo um carregador.

Como uso principal de membranas de separação de gases pode-se citar a obtenção de nitrogênio a partir do ar para produzir atmosfera inerte e a recuperação de hidrogênio nas indústrias de produção de amônia⁽¹⁰⁾.

2. 12. 5 Transporte mediado por carregadores:

Neste caso estão envolvidos os coeficientes de difusão de uma espécie através da membrana e uma reação reversível a fim de proporcionar um fluxo mais seletivo.

Existem dois mecanismos básicos de transporte. No transporte acoplado, a reação reversível é uma troca iônica e o fluxo do soluto está ligado (acoplado) ao fluxo do íon trocado. Esta reação ocorre geralmente na interface membrana líquida/ fase aquosa, uma vez que os íons não são solúveis na fase orgânica (membrana líquida). Para o transporte acoplado podem ser utilizados éteres coroa ionizáveis, que solubilizam um íon metálico e fornecem o contraíon (H^+). Ocorrem dois transportes ao mesmo tempo e em direções inversas.

Em se tratando ainda do transporte acoplado podemos usar éteres coroa neutros, tendo um co-transporte (o íon metálico e o contraíon são transportados na mesma direção).

O outro tipo básico de mecanismo é o transporte facilitado, que está relacionado à reação reversível entre carregador e o soluto e não está ligado a nenhum outro componente. A reação ocorre geralmente dentro da membrana líquida. Um exemplo deste tipo de processo é o transporte de oxigênio pela hemoglobina.

Cussler⁽³⁸⁾ e Goddard⁽⁴⁰⁾ apresentam alguns esquemas de utilização de membranas líquidas com transporte mediado por carregadores, mostrando também variações destes esquemas.

2. 12. 6 Processos de liberação controlada:

Existem três modos de liberação, com cinéticas de ordens diferentes: a taxa de liberação é de ordem zero se o agente ativo é mantido num reservatório como material puro. Será de primeira ordem, se o ingrediente ativo estiver dissolvido com uma matriz e se tornar mais diluído com o tempo. Num terceiro caso, o agente ativo está presente como uma fase pura, no interior de uma matriz, e vai sendo diluído aos poucos na superfície desta matriz. A cinética aqui é de ordem -0,5.

Tais processos de liberação controlada têm sido muito úteis na área médico-farmacêutica (liberação controlada de ácido ascórbico de comprimidos cuja matriz é carboximetilcelulose) e na indústria de pesticidas⁽¹⁰⁾.

2. 12. 7 Desenvolvimento de eletrodos seletivos:

A medida de uma corrente catiônica pode ser relacionada à quantidade de um determinado íon, se somente aquele íon puder passar através da membrana do

eletrodo. Esta membrana pode ser de vidro, cristalina, heterogênea ou líquida. Baseado neste fato podem ser construídos os eletrodos seletivos.

Estes eletrodos podem ser aplicados também no desenvolvimento de sensores. A membrana pode ser um sensor se sua condutividade ou outra propriedade for uma função da complexação. ⁽¹⁰⁾

2. 12. 8 Pervaporação:

A base deste processo é a difusão seletiva de solutos através da membrana, com o contato de uma mistura líquida apenas num lado da membrana, sendo que do outro lado há o contato com uma fase gasosa, na qual o soluto de interesse será liberado. Este método é normalmente usado para separar misturas azeotrópicas ou componentes com pontos de ebulição muito próximos ⁽¹⁰⁾.

2. 13 Algumas vantagens e desvantagens no uso de membranas:

Processos que envolvem o uso de membranas têm diversas vantagens e desvantagens. Como *vantagens* podemos citar que eles requerem baixa energia e são muito simples. De fato, a energia normalmente necessária é para movimentar os fluidos em cada lado da membrana; em alguns casos é necessária ainda uma queda de pressão, mas em nenhuma hipótese é necessário o uso de aquecimento, o que torna a sua aplicação muito favorável quando se trabalha com produtos que se decompõem com o calor ⁽¹⁰⁾.

A simplicidade dos sistemas com membranas em processos industriais se baseia no fato destes sistemas serem modulares e facilmente expandidos com o acoplamento de módulos adicionais. Além disso, na maioria das vezes são sistemas compactos que permitem economia de espaço e podem ser facilmente instalados e colocados em funcionamento ⁽¹⁰⁾.

Como algumas das *desvantagens* podemos citar que em muitas aplicações uma separação bastante seletiva só pode ser conseguida com um baixo fluxo de soluto. Sendo sistemas modulares, não possuem uma escala econômica como outros processos, como destilação, e o redimensionamento para obter maior capacidade de operação não reduz o custo do processo. Outro ponto é o reaproveitamento relativamente baixo das unidades de membranas, que tem causado uma baixa implementação em algumas aplicações industriais. Em escala de laboratório é fácil se prever a performance do sistema, mas em escala industrial - onde são necessários muitos módulos - a previsão é ainda um pouco difícil⁽¹⁰⁾.

2. 14 Efeitos importantes nos fenômenos de transporte :

Quando carregadores neutros são usados para transportar cátions, os ânions devem acompanhá-los, a fim de manter a neutralidade elétrica do meio. O efeito dos ânions é duplamente importante: primeiro, quanto menos hidrofílico ele for, maior será a taxa de transporte esperada e este fator é independente do cátion. Portanto, a hidrofilicidade do ânion afeta a taxa de transporte mas não afeta a seletividade e a eficiência total do processo. Para exemplificar, usando 18C6 (éter coroa 18 crown 6) num sistema bulk⁽⁴¹⁾, a razão entre as velocidades de extração para íon potássio utilizando picrato e fluoreto é de cerca de 10^8 .

O segundo efeito se relaciona a interações entre cátions e ânions, interações estas que podem afetar a velocidade, a eficiência e a seletividade do transporte. O efeito destas interações reside no fato de que, neste sistema, o transporte é dirigido por um gradiente de concentração da espécie transportada. Esta espécie é o par iônico neutro formado.

Com o uso de macrociclos ionizáveis como carregadores, é possível eliminar o efeito de solvatação do ânion e minimizar outros efeitos do ânion no processo de

transporte. Assim, a seletividade de uma membrana para um cátion particular é controlada quase que totalmente pela escolha do macrociclo. O maior problema neste caso é que o pH das fases aquosas devem ser controlados, e a facilidade do controle do pH da fase fonte depende bastante da solução a partir da qual se quer fazer uma extração⁽¹⁾.

Qualquer interação entre cátions e ânions numa dada fase deve ser considerada para se ter a certeza de que a seletividade desejada será obtida. Isto se explica porque o transporte é dirigido por um gradiente de concentração de cátions livres, bem como pelo gradiente reverso de pH.

2. 15 Observações finais e pesquisas:

Nos últimos anos tem sido grande o número de trabalhos envolvendo éteres coroa e membranas líquidas. Em 1987 e 1988 mais de cem publicações sob o título de membranas líquidas foram registradas pelo *Chemical Abstracts*. De 1990 a 1995 dezenas de artigos foram encontrados através de pesquisa em CD ROM feita usando as palavras-chave (aqui serão apresentados apenas alguns exemplos): **membranes, crown ether, crown ether and membranes, liquid membranes and crown ether, transport and crown ether, bulk and transport, macrocycles and transport, metal ions and separation, phenylboronic and transport, nucleosides and phenylboronic, saccharides and transport, carriers and liquid membranes, hollow fiber and membranes**, e ainda combinações destas e de outras palavras.

Entretanto, não foi encontrado nenhum trabalho que tratasse do transporte de cátions usando um carregador neutro e ânions isômeros, portanto de mesmo tamanho. Todos os trabalhos encontrados fornecem comparações de taxas de transporte com tais sistemas, porém usando ânions de tamanhos muito diferentes.

Todos os trabalhos encontrados fornecem comparações de taxas de transporte com tais sistemas, porém usando ânions de tamanhos muito diferentes.

Por fim, podemos dizer, baseando-nos no crescente número de publicações, que acreditamos existir muitas outras áreas onde a tecnologia de membranas líquidas pode atuar além das já citadas. Os pesquisadores nas áreas de química analítica (principalmente), orgânica, inorgânica, físico-química, química farmacêutica, engenharia e medicina têm um campo muito grande para desenvolver tanto novos carregadores, talvez mais específicos, como novos processos que sejam mais eficientes.

3. Parte experimental

3.1 Reagentes utilizados:

Tabela 1: Materiais e procedência

| | |
|----------------------------------|----------------------------|
| NaCl (Vetec e Synth) | 3-aminofenol (Sigma) |
| 18C6 (Sigma) | 4-aminofenol (Sigma) |
| 2, 4, 6-trinitrofenol (Sigma) | Xileno (Merck) |
| 2, 4-dinitrofenol (Sigma) | KCl(Vetec e Synth) |
| 2, 5-dinitrofenol (Sigma) | KOH (Vetec e Merck) |
| 2-nitrofenol (Sigma) | NaOH (Vetec e Merck) |
| 3-nitrofenol (Sigma) | NH ₄ OH (Merck) |
| 4-nitrofenol (Sigma) | óleo mineral (Nujol) |
| CHCl ₃ (Vetec, Merck) | Parafina líquida |
| CTAB (Sigma) | Span 80 (Sigma) |
| HCl (Merck) | Tolueno (Merck e Vetec) |

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e utilizados sem nenhum tratamento prévio : todas as pesagens, salvo indicação em contrário, foram feitas em balança analítica.

3.2 Primeira parte: método BLM

Na primeira etapa deste trabalho montamos um sistema conforme mostrado na figura 8.

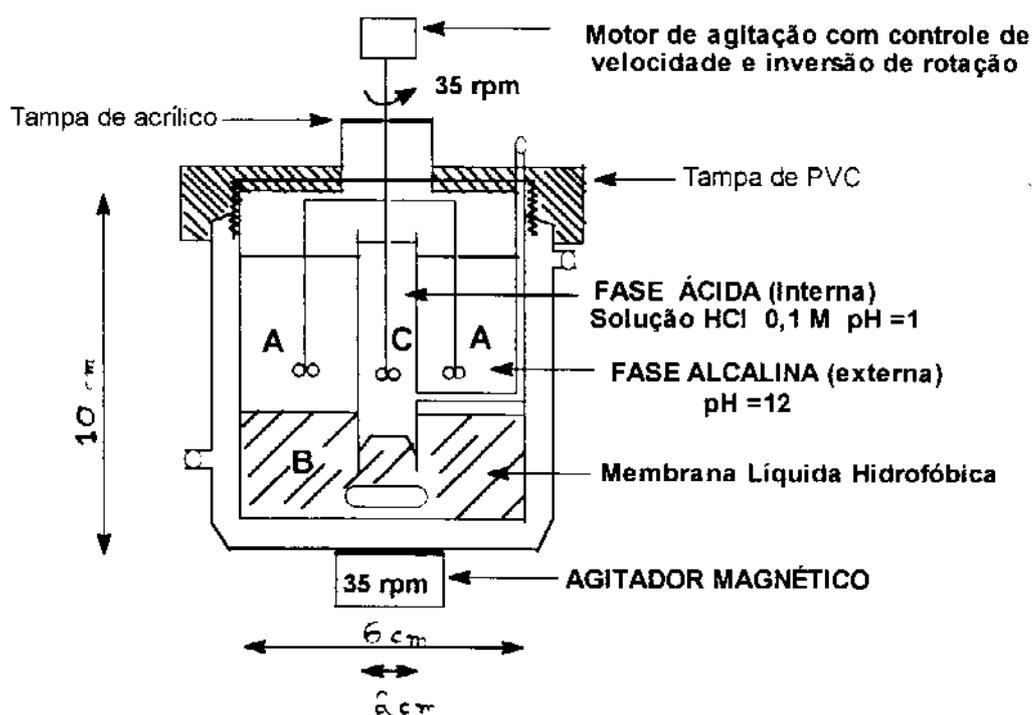


Figura 8: Cella compartimentalizada usada nos estudos com o método BLM

A temperatura na cela compartimentalizada ($25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) foi mantida constante por um banho termostático Masterline modelo 2095. A agitação mecânica foi feita por um motor Fisatom modelo 713 e mantida constante a 35 rpm, enquanto que para a agitação magnética foi utilizado um agitador Fisatom modelo 702.

A fim de calibrar os agitadores fizemos medidas com luz estroboscópica e, uma vez encontrado o valor desejado, fizemos marcas nos aparelhos e sempre os utilizamos seguindo estas marcações.

O sistema possui uma tampa de PVC e uma de acrílico, como indicado na figura 8, e uma haste de agitação (de vidro) na forma de “tridente” para agitação mecânica simultânea das fases aquosas interna e externa. A partir da fase interna há uma saída lateral para retirada de alíquotas.

3. 2. 1 Soluções utilizadas na primeira parte (método BLM):

A fase orgânica empregada foi uma solução $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do ácido 2-sym-(dibenzo-19-coroa-6-oxi)decanóico em clorofórmio.

Para o preparo desta solução foram pesados cerca de 0,39 g do ácido, quantidade esta que foi colocada em 60 mL de clorofórmio. O ácido é uma substância viscosa e foi retirado do frasco com o auxílio de um capilar ou uma pipeta Pasteur de ponta fina.

Para fase fonte de íons preparamos inicialmente uma solução equimolar em sódio e potássio. Foram pesados 10,0000 g de NaOH e 18,6250 g de KCl; estas massas contém 0,2500 moles de Na^+ e de K^+ . Os sais foram dissolvidos em 1000 mL de água destilada, sob vigorosa agitação.

Foi preparada ainda uma solução contendo íons Na^+ e K^+ na razão de 29 :: 1. Para esta solução foram pesados (em balança semi-analítica) 290,00 g de NaCl e 10,00 g de KCl, que contém, respectivamente, 3,56 moles de Na^+ e 0,13 moles de K^+ . A dissolução destes sais em 1000 mL de água destilada foi difícil devido à alta concentração, e teve que ser lenta e sob agitação constante.

Como fase de recebimento foi feita uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl em água destilada. Para isto medimos 8,5 mL do ácido (comercial, 12 mol L^{-1}), fazendo a diluição para 1000 mL em balão volumétrico.

3. 2. 2 Montagem do sistema:

Para realizar os experimentos inicialmente colocamos 60, 0 ml. da solução de clorofórmio contendo o éter coroa ionizável na cela de reação. Em seguida pipetamos na parte externa do sistema 90, 0 mL da solução contendo íons sódio e potássio (inicialmente a solução equimolar, e posteriormente a solução saturada). Na parte interna pipetamos 8, 0 mL da solução de HCl 0, 1 mol L⁻¹.

3. 2. 3 Retirada das alíquotas:

A retirada de alíquotas foi feita com uma seringa de plástico acoplada à saída lateral, a intervalos de tempo mais ou menos regulares. O volume era retirado em excesso, sendo que a quantidade restante após a retirada do volume a ser diluído era retornada para a fase interna. Para a medida dos volumes foram usadas micropipetas Gilson previamente calibradas. Uma vez recolhidas elas eram adequadamente diluídas e levadas para análise em um fotômetro de chama Micronal B382.

3. 3 Curvas de calibração do fotômetro de chama:

Foram construídas curvas de calibração para os íons sódio e potássio, de modo que na máxima concentração a leitura não ultrapassasse o limite de 15 ue (unidades de emissão), visto que o aparelho permite leituras até 20 ue.

Na construção da curva de calibração para o sódio foram pesados 2,5409 g de NaCl, dissolvidos em 1000 mL de água destilada. Esta solução contém 1000 ppm em Na^+ . Foram feitas diluições para 100, 20, 15, 10, 8, 6, 4 e 2 ppm em balões volumétricos de 100 mL. Para estas diluições foram usadas pipetas graduadas.

Na figura 9 abaixo está a curva construída para o sódio:

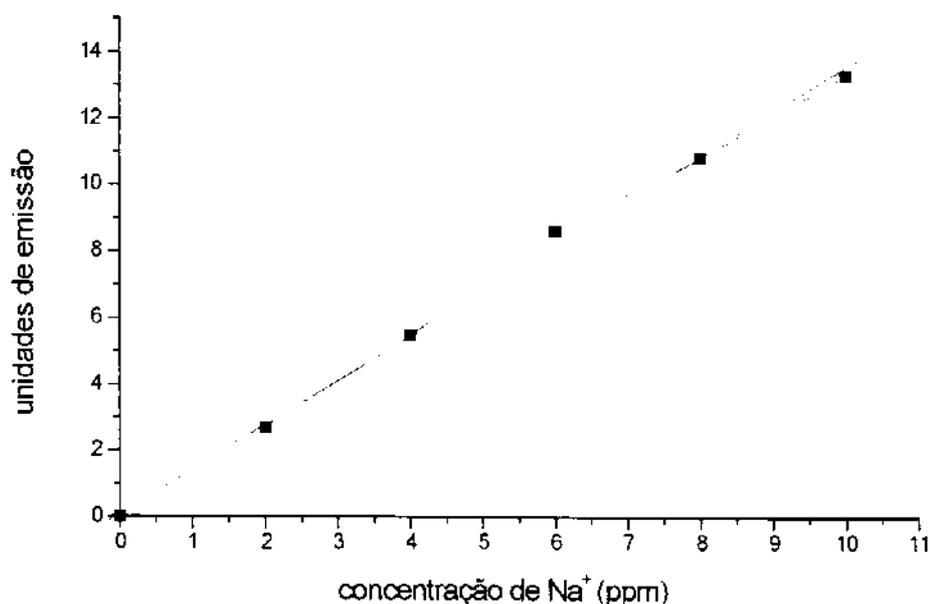


Figura 9: Curva de calibração para o sódio no fotômetro de chama

A regressão linear dos dados levou à seguinte expressão, que foi utilizada na quantificação de sódio durante todo o trabalho:

$$\text{Emissão} = 1,26 * [\text{Na}^+] + 0,3 \quad r = 0,99911 \quad (\text{eq. 2})$$

Na construção da curva para o potássio foram pesados 1,9060 g de KCl, dissolvidos em 1000 mL de água destilada. Esta solução contém 1000 ppm em K^+ . Foram feitas diluições para 100, 15, 10, 8, 6, 4 e 2 ppm em balões volumétricos de 100 mL. Para estas diluições foram usadas pipetas graduadas.

Na figura 10 abaixo está a curva construída para o potássio:

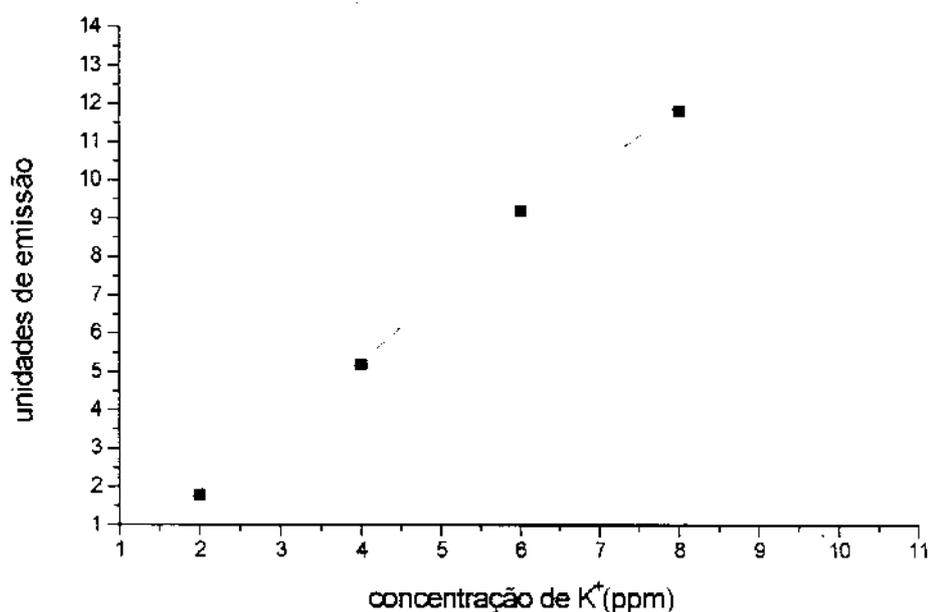


Figura 10: curva de calibração para o potássio no fotômetro de chama

A regressão linear dos dados forneceu a seguinte expressão, que foi utilizada para a quantificação de potássio durante todo o trabalho:

$$\text{Emissão} = 1,3575 * [\text{K}^+] - 0,275 \quad r = 0,99891 \quad (\text{eq. 3})$$

O pH das fases aquosas interna e externa foi acompanhado com o uso de papel indicador universal. Sempre que necessário foram feitas correções do pH da fase externa com a adição de solução de LiOH com pH 14 (inicialmente utilizou-se NH₄OH, porém este se mostrou inadequado). A quantidade de lítio aqui presente não afetou o transporte de potássio, ao contrário do que foi observado para o caso do amônio, que reduzia a taxa de transporte de K⁺ (conforme foi observado pela comparação de resultados de experimentos em replicata).

Foi tentado montar um sistema para controle de pH com um eletrodo ligado a um pHmetro interfaceado a um microcomputador e com bombas peristálticas, que

permitiriam a adição de quantidades adequadas de base conforme fosse necessário. Este sistema, entretanto, não pôde ser montado devido a dificuldades com relação ao espaço disponível para a instalação dos agitadores mecânicos e do eletrodo ao mesmo tempo. Além disso, a montagem deste sistema de controle automático de pH, o desenvolvimento de um programa de aquisição de dados, etc, consumiria muito do tempo disponível e não era um dos objetivos principais do trabalho.

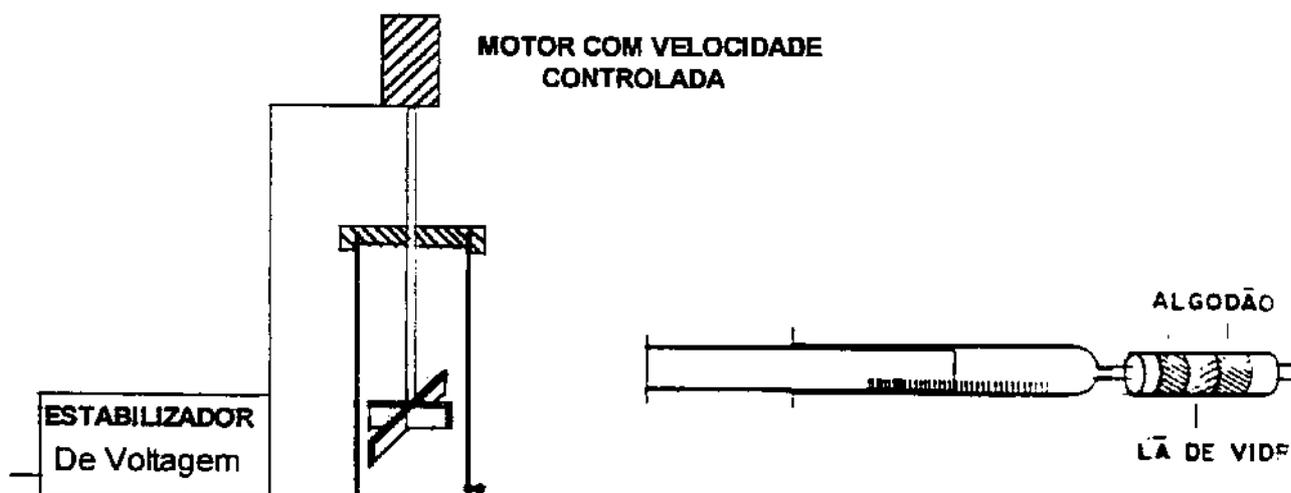
3. 4 Primeira parte: método LSM

Para o estudo com o método LSM tomamos como base o trabalho de Bartsch⁽⁴²⁾, seguindo suas sugestões de materiais e quantidades a serem utilizados para a separação de íons sódio e potássio. Entretanto, as quantidades indicadas pelo autor não foram eficientes quando se utilizaram soluções quase saturadas (29 :: 1). Desta forma, foi necessário um tempo considerável para adequarmos as quantidades dos componentes e procedimentos experimentais ao nosso sistema.

Entre as tentativas podemos citar: alteração das quantidades de todos os componentes (inicialmente um de cada vez e, mais tarde, dois a dois), mudança no formato das pás de agitação, experimentos com xileno ao invés de tolueno, adição de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) às soluções, variação do tempo e intensidade de agitação, retiradas de alíquotas com e sem interrupção na agitação.

3.4.1 Aparelhagem utilizada na primeira parte (método LSM):

Montamos um sistema como o mostrado na figura 11 (a) abaixo:



a) Cella usada no estudo com LSM

b) seringa e filtro

Este sistema é um cilindro de vidro com uma saída lateral inferior para retirada de aliquotas, na qual era acoplado um filtro e uma seringa, mostrados na figura 11 (b).

As pás de agitação são de vidro e têm 0,5 cm de altura e cerca de 1,0 cm de largura. O motor de agitação é da Fisatom, modelo 713 e o estabilizador de tensão é Televolt.

3.4.2 Preparo das soluções:

Foram seguidos os mesmos procedimentos já descritos para o sistema BLM, e foram preparadas novamente as soluções equimolares e concentradas em sódio e potássio. Foram feitas, ainda, soluções mais diluídas partindo da solução 29 :: 1. Para o preparo destas soluções foram colocados em balões volumétricos de 100 mL, 90 e

80 mL da solução mais concentrada e 10 e 20 mL de água destilada, respectivamente. Obtiveram-se, assim, soluções de concentrações 90 e 80% da inicial.

3. 4. 3 Preparo da emulsão:

No cilindro de vidro, com a saída lateral fechada, foram colocados 6, 0 mL de óleo mineral, 7, 0 mL da solução de HCl, 5, 4 mL de tolueno, 0, 6 mL de Span 80 (monooleato de sorbitol; densidade $(0, 802 \text{ g L}^{-1})$ e 0, 06 g do ácido 2-sym-(dibenzo-19-coroa-6)oxidecanóico. Estes compostos foram agitados a 1000 rpm durante 30 minutos. Terminada a agitação procedia-se uma lavagem da emulsão formada com água destilada, até que se eliminasse o ácido em excesso, o que era verificado pela medida de pH (com papel indicador universal) da água de lavagem.

A seguir adicionávamos 100 mL de uma solução contendo Na^+ e K^+ , iniciando com a solução 100% 29 :: 1 e usando em seguida a solução 90% e a solução 80%. A estas soluções foram adicionados 60 mg de CTAB, *antes* que elas fossem colocadas em contato com a emulsão.

Uma vez feito isto, foi mantida agitação a 500 rpm e foram retiradas alíquotas através da seringa, a intervalos determinados de tempo.

Desta maneira é formada uma emulsão água em óleo em água (W/O/W). Uma gotícula desta emulsão está representada na figura 12 abaixo, onde é mostrada também a localização de cada componente na membrana líquida do sistema LSM.

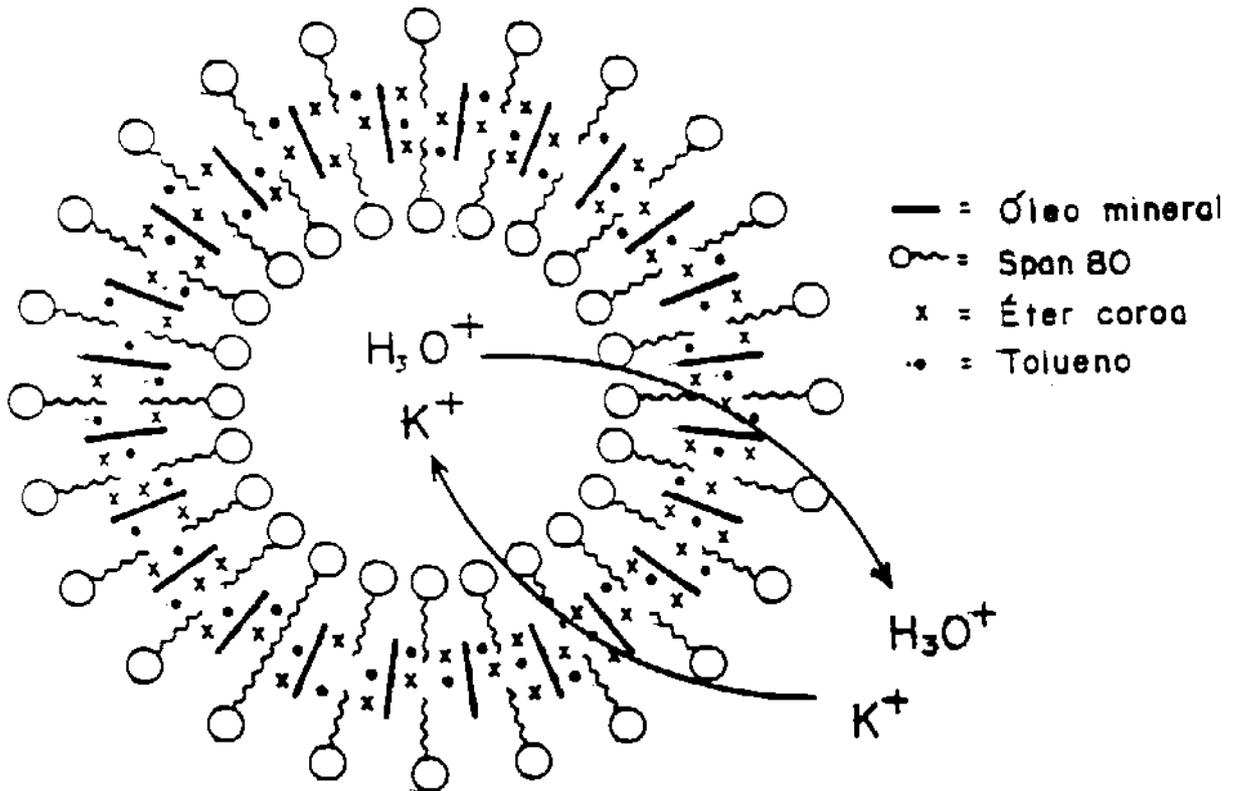


Figura (12) : Representação esquemática da gotícula de emulsão e seus componentes

Na figura 13 a seguir são mostradas etapas do preparo da emulsão.

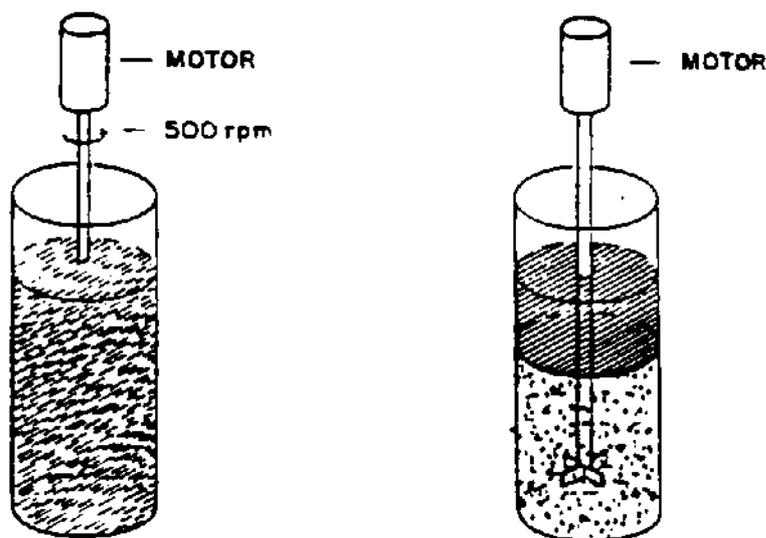


Figura 13 : Etapas na preparação da microemulsão

3. 4. 4. Quantificação do potássio:

Neste caso, estamos monitorando o desaparecimento de potássio da fase externa, uma vez que é impossível quantificar o que estiver na fase aquosa interna. O monitoramento foi feito por fotometria de chama, como na parte inicial do trabalho, e tomando-se as mesmas precauções quanto às diluições necessárias antes de fazer as leituras de emissão.

3. 5 Segunda parte: método BLM

Na segunda parte do trabalho estudamos o transporte de potássio através de uma membrana líquida de clorofórmio utilizando o 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxaciclooctadecano (éter coroa 18 crown 6, 18C6), um éter coroa não ionizável como carregador. Neste caso somente foi utilizado o método “bulk”, e o sistema montado é idêntico ao já discutido na primeira parte e mostrado na figura 8. Esta figura será reproduzida aqui apenas para facilitar a identificação das fases agora presentes.

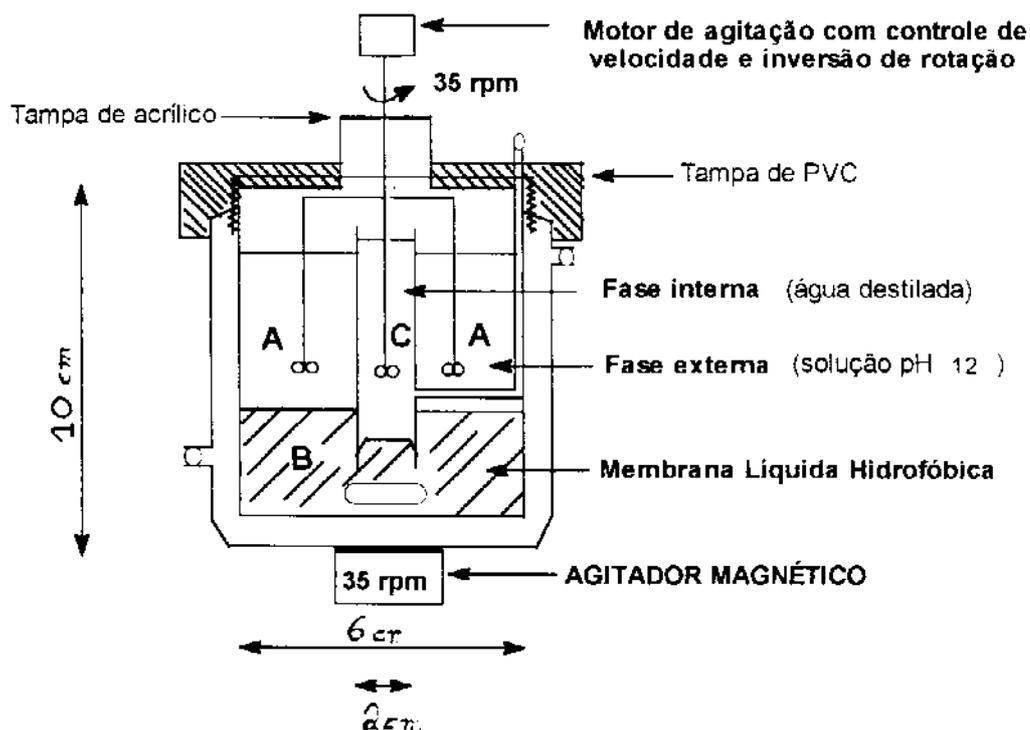


Figura (8) (reprodução): Sistema BLM utilizado na segunda etapa do trabalho

3. 5. 1 Soluções utilizadas na segunda parte:

A membrana líquida foi, em todos os experimentos, uma solução $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ do éter coroa 18C6 em clorofórmio. No preparo desta solução foram pesados 0,6600 g do carregador, que em seguida foram dissolvidos em 250 mL do solvente. As soluções assim preparadas foram armazenadas por, no máximo três dias, em geladeira, num balão muito bem fechado.

Como fase de recebimento de íons foi usada água destilada, enquanto que a fase fonte de íons foi variada: utilizamos soluções de vários sais de potássio, sempre em concentração $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹.

O preparo destas soluções será descrito a seguir, e foi idêntico para todos os compostos, salvo as quantidades utilizadas.

Procedimento: pesava-se uma massa adequada de um fenol e cerca de 1, 2 g de KOH, dissolvendo-se os compostos em 1000 ml. de água destilada, sob vigorosa agitação mecânica.

O KOH está em excesso para garantir que todo o fenol formou fenolato e que o meio estivesse em pH alto, para manter o composto na forma ionizada. A reação que ocorre no caso do 2-nitrofenol é:



Nos demais casos a reação é semelhante.

Na tabela 2 estão indicadas as quantidades de fenol pesadas em cada caso:

Tabela 2: massas de fenóis utilizadas na preparação dos vários compostos

| Composto | massa do fenol correspondente (g) |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 2-nitrofenolato | 1, 3900 |
| 3-nitrofenolato | 1, 3900 |
| 4-nitrofenolato | 1, 3900 |
| 2, 4-dinitrofenolato | 1, 7700 |
| 2, 5-dinitrofenolato | 1, 7700 |
| 2, 4, 6-trinitrofenolato | 2, 2900 |
| 3-aminofenolato | 1, 0900 |
| 4-aminofenolato | 1, 0900 |

3. 5. 2 Montagem do sistema

Utilizando pipetas volumétricas de 50 mL e de 25 mL previamente calibradas, colocamos 75 mL da solução do carregador em clorofórmio na cela da figura 8. Em seguida, com pipeta volumétrica de 50 mL colocamos 100 mL da solução contendo íons potássio, e por fim adicionamos na parte interna do sistema 10 mL de água destilada.

3. 5. 3 Quantificação do potássio:

Após a retirada das alíquotas (sempre 1 mL, medido em micropipeta Gilson previamente calibrada) era feita diluição para 5, 10 ou 100 mL, conforme necessário.

As amostras foram analisadas num espectrofotômetro UV-VIS Cary modelo 2300. Para a determinação do comprimento de onda que apresenta máxima absorvância em cada caso, era feito um "scan" de 190 a 700 nm com uma solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ num espectrofotômetro DMS 100 ; posteriormente estes espectros foram feitos num espectrofotômetro HP 4250 A. A tabela 3 abaixo indica os (utilizados, e os espectros obtidos no HP 4250 A estão mostrados na figura 14:

Tabela 3: comprimentos de onda para máxima absorbância

| Composto | Comprimento de onda (nm) |
|--------------------------|--------------------------|
| 2-nitrofenolato | 410 |
| 3-nitrofenolato | 390 |
| 4-nitrofenolato | 396 |
| 2, 4-dinitrofenolato | 428 |
| 2, 5-dinitrofenolato | 437 |
| 2, 4, 6-trinitrofenolato | 353 |
| 3-aminofenolato | 283 |
| 4-aminofenolato | 296 |

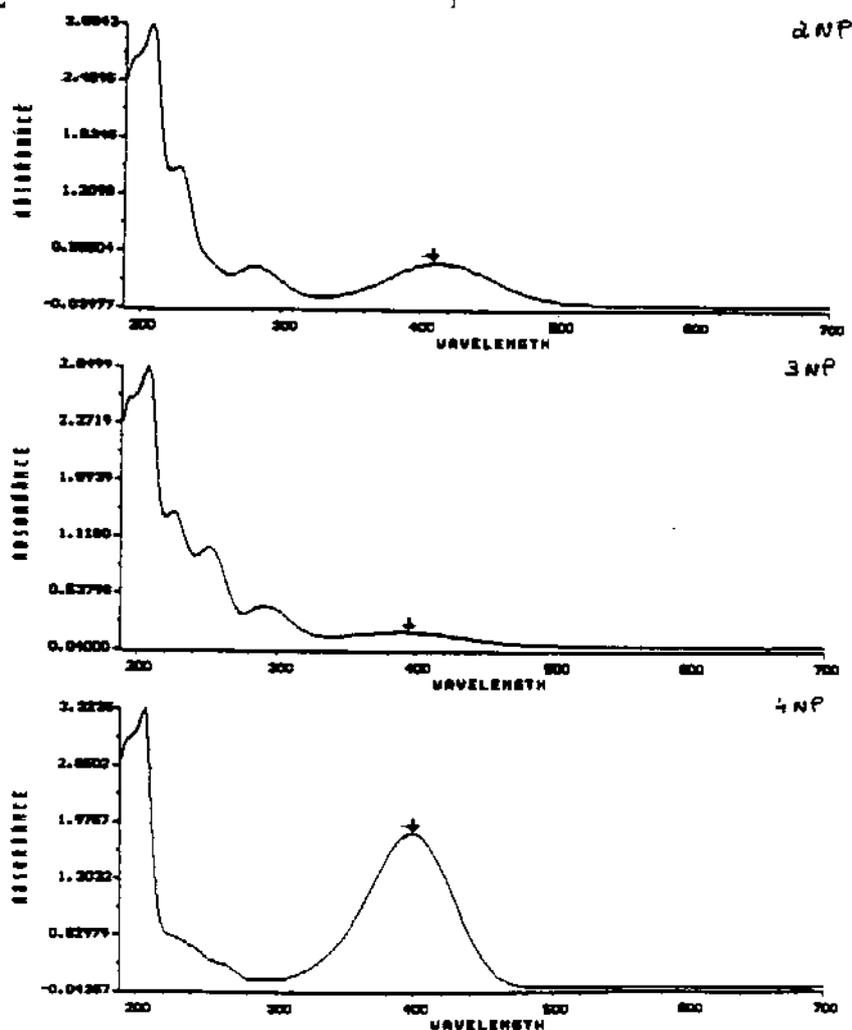


Figura 14 : Espectros UV-VIS dos fenolatos utilizados, na região 190 - 700 nm

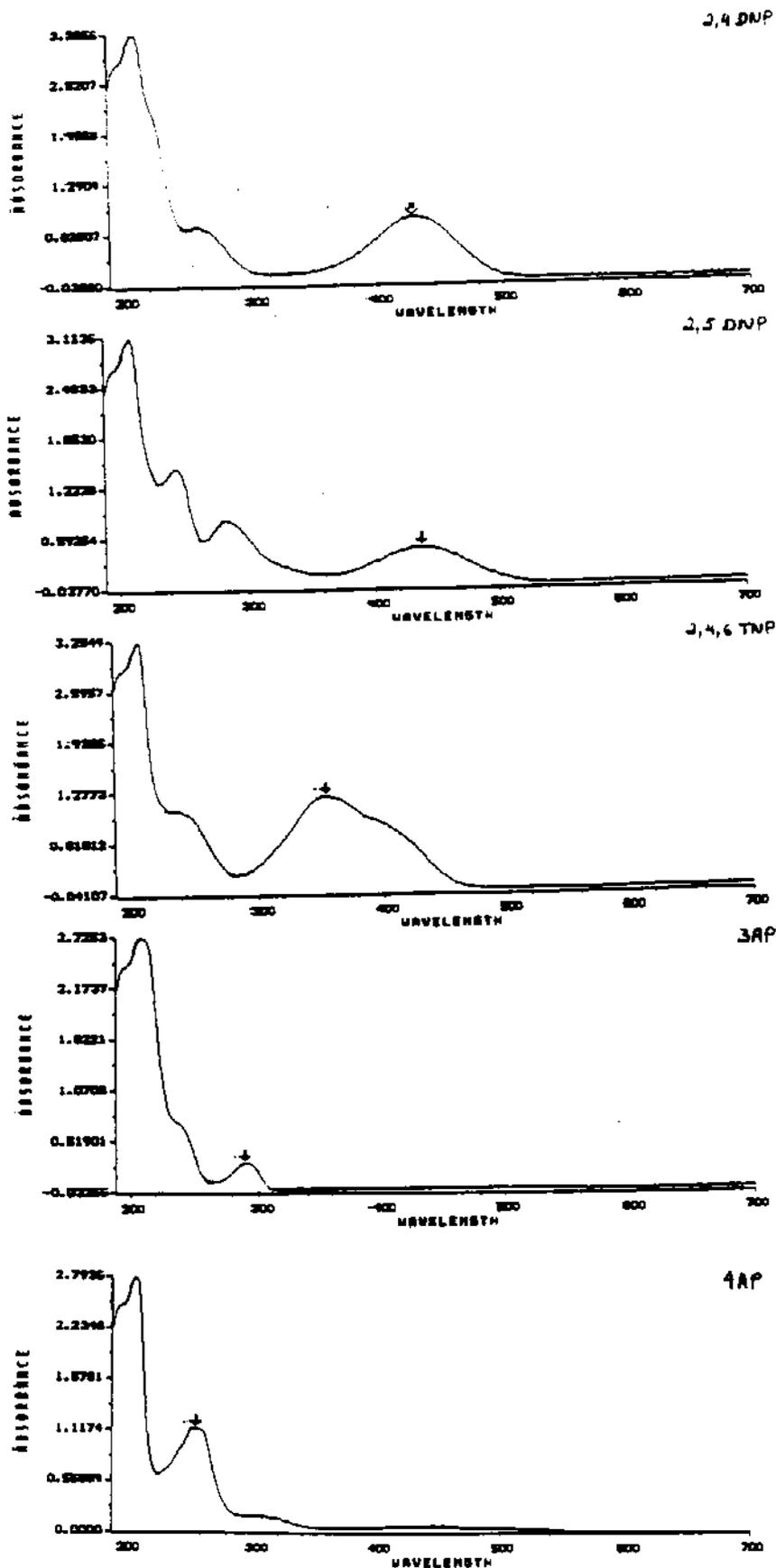


Figura 14 (cont): Espectros UV-VIS dos fenolatos utilizados, na região 190 - 700 nm

3. 5. 3. 1 Curvas de calibração:

Para cada um dos compostos foi construída uma curva de calibração, no comprimento de onda adequado ; a regressão linear dos dados forneceu uma equação na forma $Abs = A * [Ph^-] + B$, que permitiu a quantificação do potássio através da quantificação do ânion. Isto será discutido mais tarde.

As retas obtidas por regressão linear estão mostradas na figura 15 a 22 mostradas abaixo:

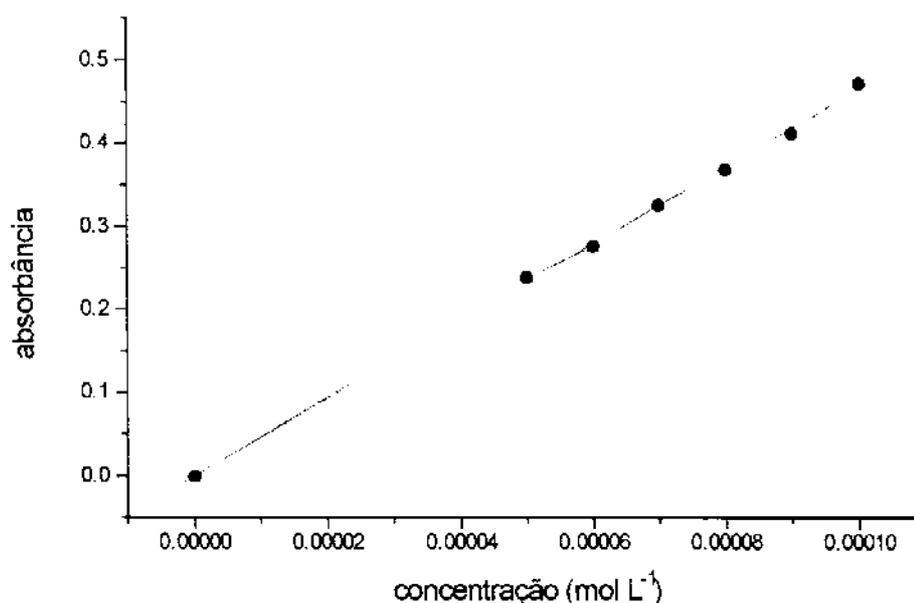


Figura 15: Curva de calibração do 2-nitrofenolato

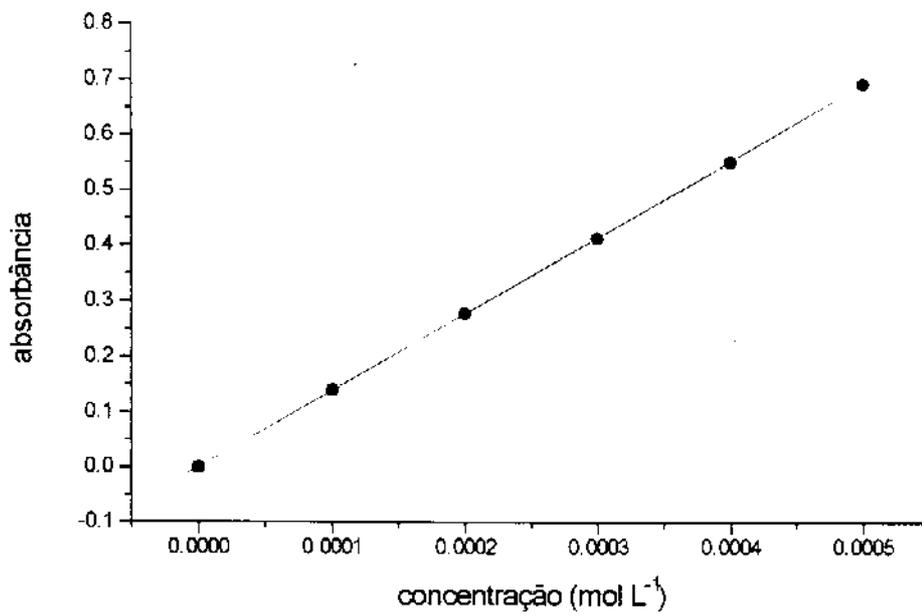


Figura 16 :Curva de calibração do 3-nitrofenolato

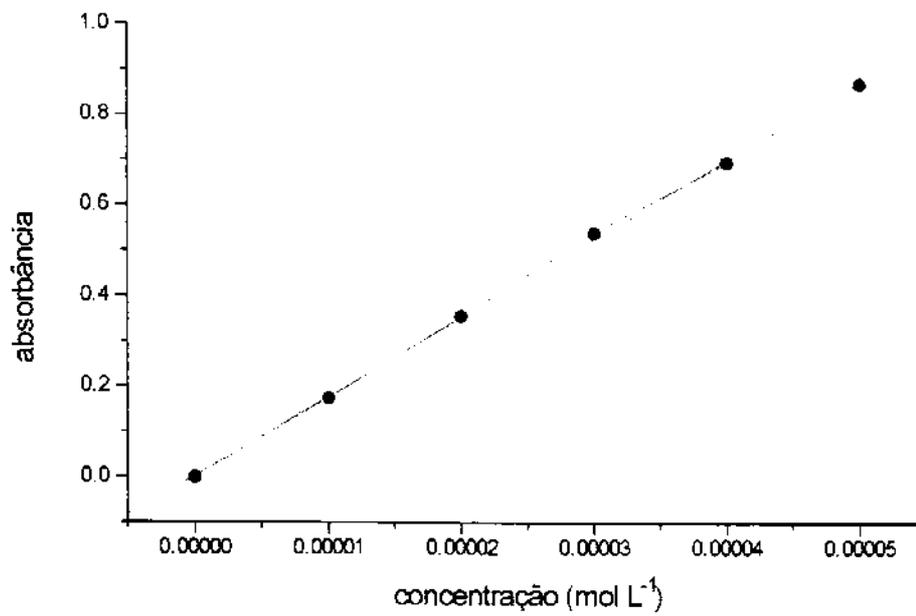


Figura 17 :Curva de calibração do 4-nitrofenolato

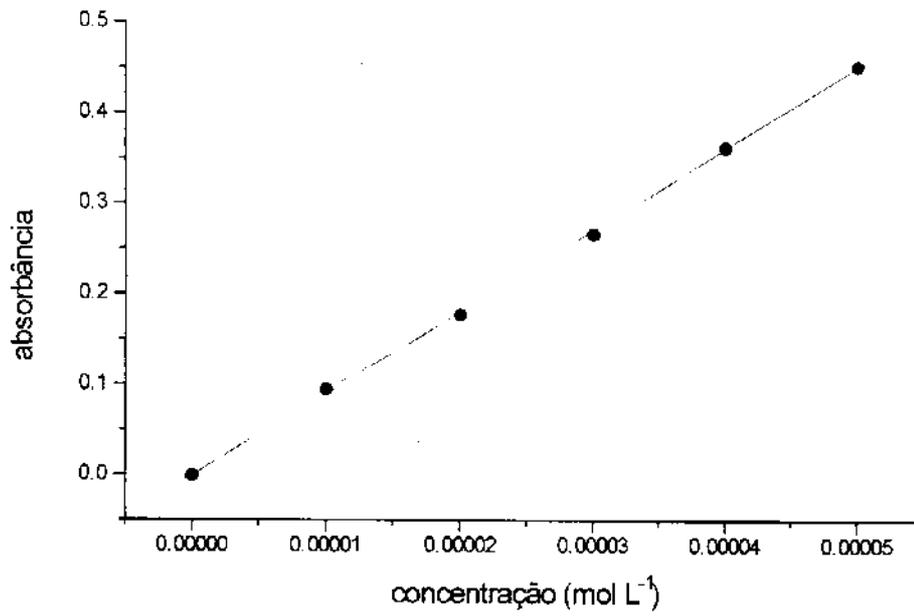


Figura 18: Curva de calibração do 2, 4, 6-trinitrofenolato

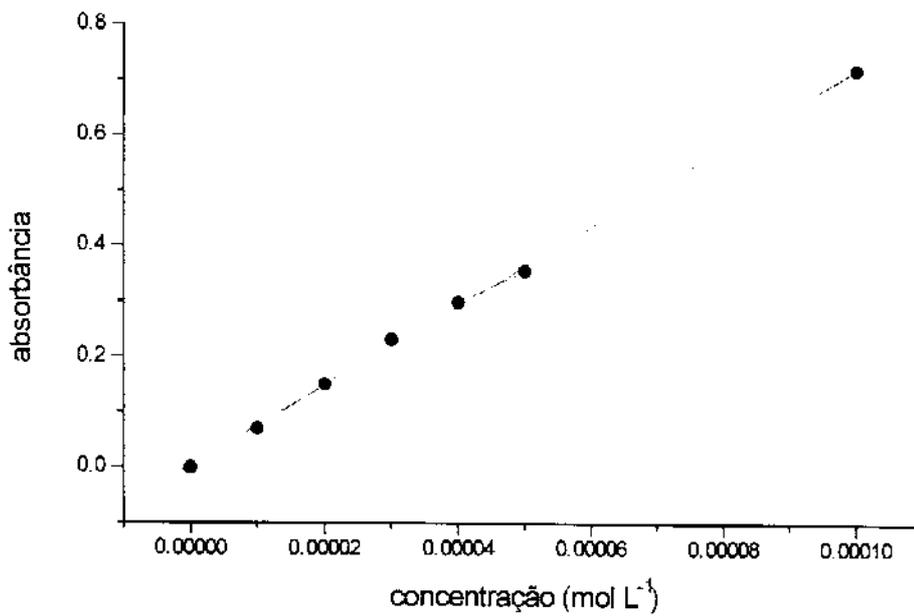


Figura 19: Curva de calibração do 2, 4-dinitrofenolato

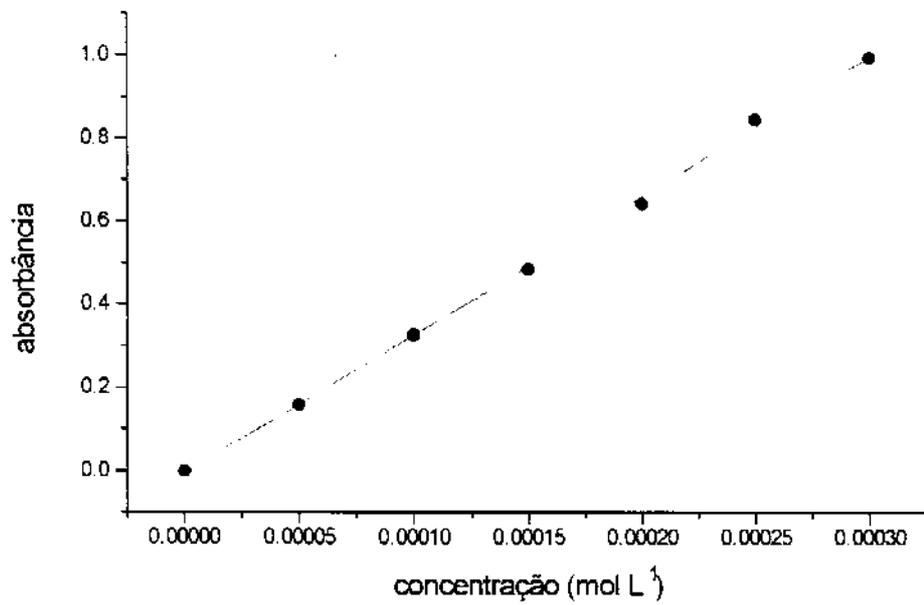


Figura 20 : Curva de calibração do 2, 5-dinitrofenolato

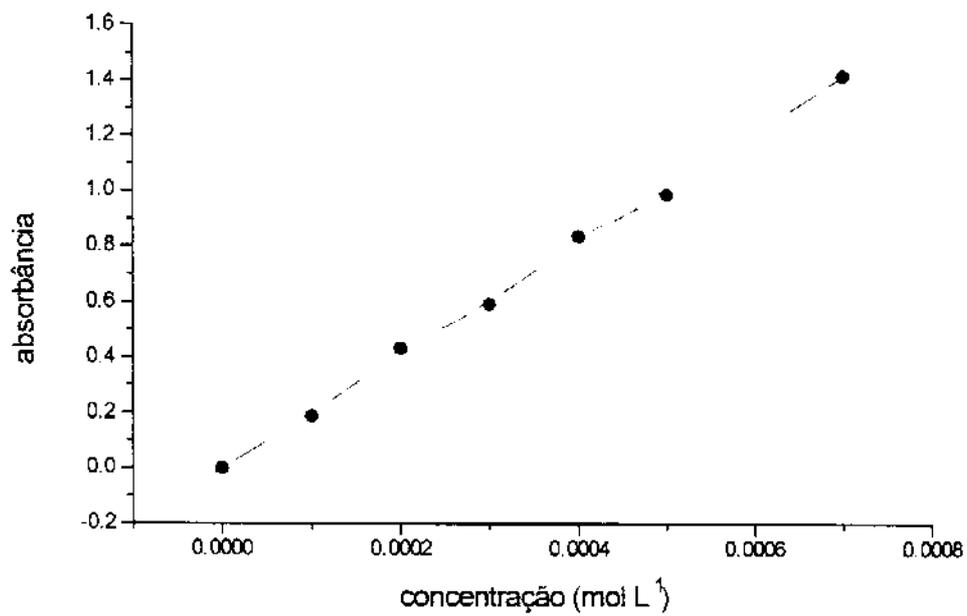


Figura 21 : Curva de calibração do 3-aminofenolato

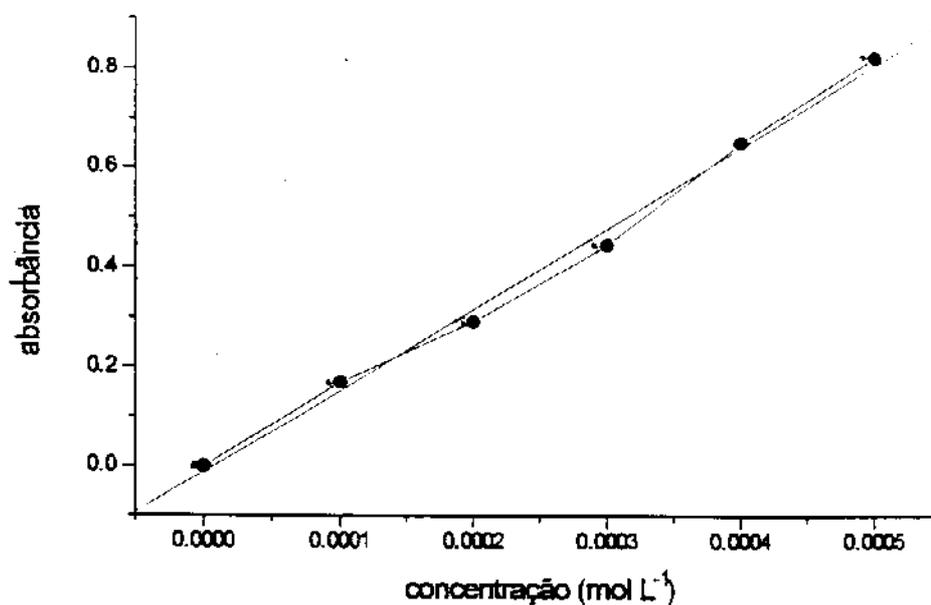


Figura 22 :Curva de calibração do 4-aminofenolato

Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 293, 298, 303 e 308 K e foram feitas tantas repetições quantas se mostraram necessárias para se obter dados reprodutíveis. Nos casos do 2-nitrofenolato e 4-nitrofenolato, foram realizados sete repetições de ensaios nas temperaturas onde foram observadas anomalias no comportamento da taxa de transporte com a temperatura (293 K para o 2-nitro e 308 K para o 4-nitro), conforme será discutido mais tarde.

Durante os estudos com o picrato a 298 K foi investigado o efeito da alteração da tensão interfacial solução aquosa alcalina / fase orgânica contendo carregador. Foram feitas medidas de tensão interfacial usando o método do anel, com uma balança de tensão Fisher modelo 20.

Com a finalidade de verificar se havia algum efeito da variação da tensão superficial (membrana líquida / fase aquosa) sobre a taxa de transferência de espécies através da membrana em questão, foram feitos experimentos com a adição de tetradecanol a 1 % e 2 % e com octadecanol a 1 %. A tabela 4 mostra os resultados

dos cálculos das tensões interfaciais. Outros ensaios, usando tetradecanol e octadecanol nas concentrações indicadas, foram realizados com o 2-nitrofenolato e o 4-nitrofenolato. Desde já é bom citar, entretanto, que as taxas de transporte de H^+ nestes casos não sofreram nenhuma alteração significativa em nenhum dos casos, de modo que tomamos a decisão de não medir a tensão interfacial quando utilizamos o octadecanol (C_{18}) como aditivo.

Tabela 4 : tensões interfaciais $\gamma_{\text{aq/org}}$ medidas ; A = água C = clorofórmio e
CE = éter coroa C_{14} = tetradecanol

| Soluções | $\gamma_{\text{superficial}}$ (dyn cm ⁻¹) | Soluções | $\gamma_{\text{interfacial}}$ (dyn cm ⁻¹) |
|--------------------------|--|-----------------------------|--|
| A | 71,329 | orto/C | 5,609 |
| C | 29,646 | meta/C | 5,594 |
| C + CE | 29,645 | para/C | 5,580 |
| C + CE + C_{14} | 29,208 | picrato/C | 5,780 |
| orto | 71,420 | orto/C + C_{14} | 5,444 |
| meta | 71,569 | meta/C + C_{14} | 5,387 |
| para | 71,563 | para/C + C_{14} | 4,896 |
| picrato | 70,185 | picrato/C + C_{14} | 6,211 |

Obs.: dyn cm⁻¹ = mN m⁻¹

Para os cálculos foi seguido o procedimento indicado no manual de operações do tensiômetro ; tais cálculos estão exemplificados no apêndice.

4. Resultados e Discussão

4.1 Aspectos gerais

O uso de membranas líquidas é um método desenvolvido principalmente nos anos 70 e 80 com a finalidade de separar e concentrar cátions metálicos a partir de soluções aquosas, e uma indicação disso é que em 1984 Bartsch⁽⁴²⁾ se referia a esta tecnologia como “emergente”.

Embora ainda hoje muitos estudos sejam realizados para o desenvolvimento de separação de espécies iônicas, na década de 90 houve um aumento do nº pesquisas envolvendo o transporte de moléculas orgânicas com importância biológica, conforme citado na introdução.

O transporte seletivo de espécies neutras e carregadas através de membranas naturais ou artificiais não é essencial somente para o metabolismo celular na manutenção da vida, mas também é muito importante em inúmeras aplicações industriais na ciência de separações, como vimos anteriormente⁽⁴³⁾.

Ainda hoje, entretanto, não conhecemos todos os detalhes mecanísticos e energéticos dos fenômenos de transporte, sendo que muitos modelos ainda são propostos e tratados teoricamente, a fim de se esclarecer o funcionamento de sistemas ativos e passivos de transporte⁽⁴³⁾.

Uma vez que seja iniciado o processo de transferência, ele irá ocorrer até que seja atingida a igualdade entre os potenciais químicos das fases aquosas interna e externa⁽²⁾.

Características importantes do carregador devem ser sua solubilidade no solvente da membrana e sua capacidade de difusão rápida através da membrana. Além disso deve haver um compromisso entre a energia de complexação do

carregador com o íon, que deve ser obrigatoriamente maior que a energia de hidratação do mesmo, porém não tão grande que não permita a liberação do cátion na fase interna⁽⁴¹⁾.

As propriedades de associação de éteres coroa com cátions de metais alcalinos têm sido descritas principalmente em termos da similaridade entre os tamanhos dos cátions e da cavidade destes carregadores⁽¹⁵⁻⁴⁸⁾, porém o efeito do solvente não é considerado em muitos casos.

As membranas líquidas em geral apresentam alta seletividade e especificidade para determinados substratos, permitindo fluxo considerável de espécies, tornando-se, assim, úteis na investigação de novos mecanismos e propriedades de processos de transporte⁽⁴³⁾.

4. 2 Tipos de processos de transporte

O processo de transferência de quaisquer espécies através de membranas pode ser dos tipos uniporte ou cotransporte, sendo este último dividido em simporte e antiporte, conforme está esquematizado na figura 23 .

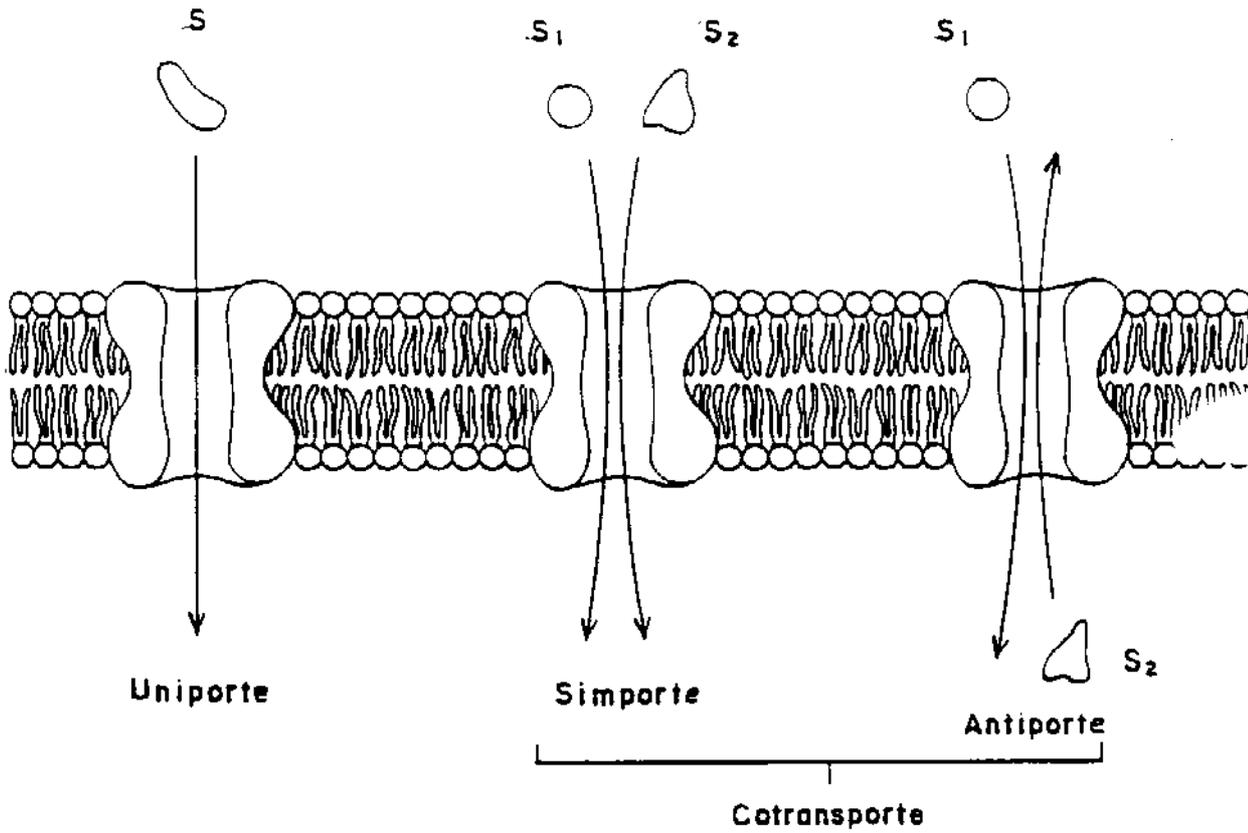


Figura 23 : Tipos de mecanismos de transporte através de membranas líquidas⁽⁴⁹⁾

4. 2. 1 Difusão simples : um pouco de matemática

Fazendo uma analogia formal com a lei de Ohm para correntes elétricas ou com a lei de Fourier para fluxo de calor, podemos dizer que o fluxo J_i de espécies neutras i numa dada direção, sob a ação de um gradiente de concentração dC_i / dx ao longo do eixo X (espessura da membrana), é dado pela primeira lei de Fick^(1, 50):

$$J_i = - D_i dC_i / dx \quad (\text{eq. 4})$$

onde D_i ($m^2 s^{-1}$) se refere ao coeficiente de difusão da espécie i .

Tal equação descreve bem todos os processos de difusão de espécies neutras e é representativa também no caso de espécies carregadas : neste caso, entretanto, não pode haver nenhum outro potencial sendo aplicado⁽¹⁾.

4. 2. 2 Difusão de espécies carregadas: a equação de Nernst-Planck

Uma nova força entra em questão quando um potencial externo é aplicado nos sistemas de transporte. Esta nova força é o potencial eletroquímico, que substitui o gradiente de concentração como força motriz do processo de transporte⁽¹⁾.

Para estes casos, a equação de Nernst-Planck define o fluxo J_i como:

$$J_i = u_i C_i X_i \quad (\text{eq. 5})$$

sendo u_i a mobilidade da espécie

$$\mu_i = \mu_i^0 (T, P) + z_i F (+ RT \ln C_i)$$

$$\begin{aligned} X_i &= -(\partial\mu_i / \partial x)_{T, P} = -z_i (F (d(/ dx) + RT (d \ln C_i / dx)) = \\ &= -z_i F (d(/ dx) - (RT/ C_i) dC_i / dx \end{aligned}$$

O potencial elétrico aplicado é ($e F$ é a constante de Faraday, enquanto X_i é a força associada ao potencial eletroquímico (é a taxa de variação do potencial químico com a espessura da membrana a T e P constantes) que age sobre um íon i).

Esta equação (de Nernst-Planck) é a equação fundamental da difusão:

$$J_i = -z_i F u_i C_i (d(/ dx) - \mu_i (RT/ C_i) dC_i / dx \quad (\text{eq. 6})$$

A resolução desta equação não é trivial se trabalhamos com soluções com muitas espécies; nestes casos costumamos levar em consideração duas hipóteses a fim de se obter os valores de fluxo.

1) Hipótese de campo elétrico constante: com esta hipótese o campo elétrico não seria afetado pela presença de íons, uma vez que seria constante; esta aproximação só dará em bons resultados se a diferença de concentrações não for muito grande.

A literatura⁽¹⁾ descreve todo o tratamento matemático e as condições de estado estacionário até se chegar numa expressão de J_i consistente com a lei de Fick:

$J_i = -D (C_i^1 - C_i^0) / X$, onde X é o valor da distância até onde o campo elétrico é constante.

2) Hipótese do gradiente de concentração constante numa distância L :

Na literatura⁽¹⁾ são discutidos e exemplificados os cálculos matemáticos e dadas as explicações a fim de se obter a lei de Fick também neste caso:

$$J_i = \mu_i R T \Delta C_i / X$$

Em ambas as hipóteses o ponto comum é que o fluxo de espécies, J através de membranas é dependente da espessura das mesmas.

4. 3 Transporte Passivo:

Neste tipo de mecanismo o movimento de massa através da membrana é dirigido apenas por um gradiente de potencial químico das espécies de interesse entre duas fases separadas por uma membrana. O mecanismo pode envolver a transferência facilitada por um carregador ou na ausência deste. A figura 24 mostra uma comparação das variações de energia livre necessárias em cada um dos casos, que serão discutidos em seguida.

4. 3. 1 Transporte passivo simples

Ocorre quando na membrana não existe nenhum tipo de molécula carregadora, e o transporte é governado apenas pelo coeficiente de partição (solubilidade) das espécies entre a membrana e uma fase aquosa e pela difusão destas espécies através da membrana⁽¹⁾.

As concentrações C_i^0 e C_i^1 das espécies a serem transportadas na interface são determinadas pelas concentrações da fase fonte I, $[i]^I$, e de recebimento II, $[i]^{II}$, separadas por uma membrana de espessura X e com coeficiente de distribuição S_i entre membrana e fase aquosa. Assim, $C_i = S_i [i]$, e de acordo com a lei de Fick,

$$J_i = D (S_i [i]^I - S_i [i]^{II}) / X \quad (\text{eq. 7})$$

4. 3. 2 Transporte passivo facilitado

Este tipo de transporte foi o que esteve envolvido em todo este trabalho.

Conforme já foi citado, o transporte através de membranas biológicas é mediado por um ionóforo ; normalmente os íons metálicos em solução aquosa são impermeáveis a uma membrana líquida apolar (como será mais discutido posteriormente, através da equação de Born) e o gradiente de concentração destas espécies (dC_i/dx) não permite, sozinho, um transporte efetivo.

A presença de um carregador natural ou sintético que forme um complexo lipofílico cátion-carregador, ou eventualmente um complexo lipofílico cátion-carregador-ânion (formação de um par iônico) favorece em muito o processo de transferência.

Entre os fatores que afetam o fluxo de espécies neste tipo de sistema podemos citar: concentração do substrato, constante de complexação entre substrato e carregador, concentração do carregador, coeficientes de difusão na membrana líquida, espessura da membrana, etc.

Reusch e Cussler⁽⁵¹⁾ descreveram um mecanismo em seis etapas para o transporte facilitado, que será mostrado a seguir, após a figura 24.

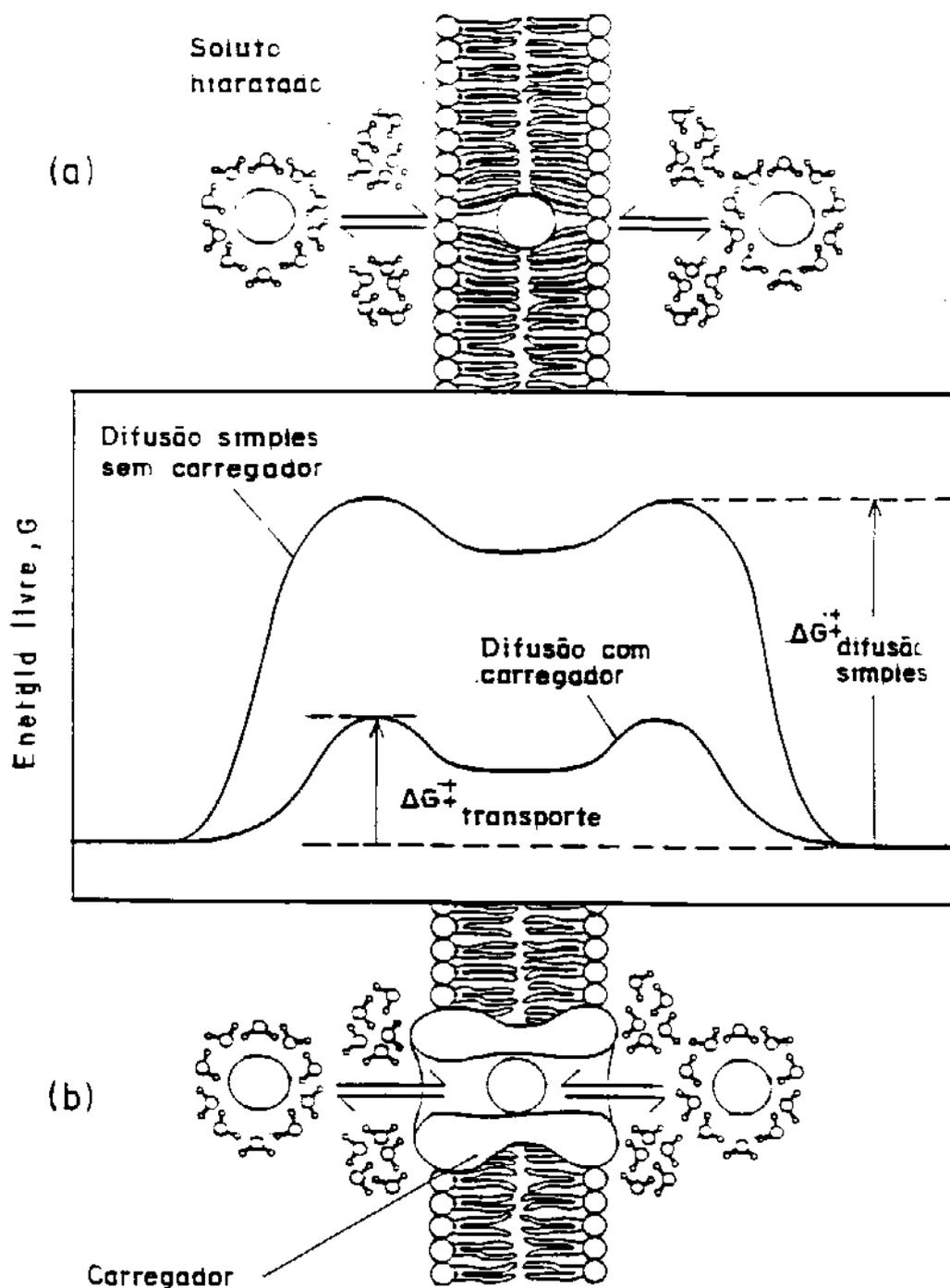
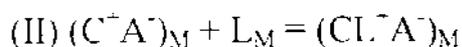
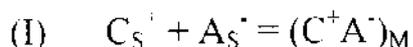
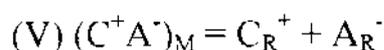
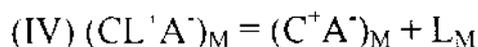


Figura 24 : Comparação entre as energias envolvidas em cada tipo de transporte⁽⁵²⁾

Mecanismo proposto por Reusch e Cussler⁽⁵¹⁾:



(III) difusão de $(CL^+A^-)_M$ através da membrana



(VI) difusão de L_M de volta através da membrana

A terminologia usada é: C^+ = cátion ; A^- = ânion ; L = carregador ; C^+A^- = par iônico ; CL^+A^- = complexo do cátion associado com o ânion ; S = fase fonte ("source") R = fase de recebimento ("receiving") e M = membrana.

As etapas (I) e (V) são vistas como coeficientes de partição, indicados por k , enquanto a etapa (II), que é o inverso da (IV), é descrita como um equilíbrio, de constante K .

As etapas (III) e (VI) são consideradas lentas em relação às demais no desenvolvimento matemático do mecanismo. Seguindo o proposto por Ward⁽⁵³⁾, Reusch e Cussler chega-se à equação

$$J_c = (D_{CLA} k K [L] / X) ([C_S]^2 / 1 + k K [C_S]^2)$$

Se um experimento for realizado na ausência de carregador e o transporte for desprezível, $(C^+A^-)_M$ também pode ser desprezado, e então $[C_S] \gg [C_R]$.

Reusch e Cussler demonstraram ainda que se o termo $k K [C_S]^2 \ll 1$, a expressão de J_c se reduz a

$$J_c = (D_{CLA} k K [L] / X) [C_S]^2$$

mostrando que J_c e $[C_S]^2$ podem ser diretamente proporcionais, se os demais termos forem mantidos constantes.

Mais tarde Lamb⁽⁴¹⁾ e colaboradores determinaram que havia uma mudança de comportamento desta equação linear quando se trabalha com concentrações altas de sal na fase fonte. Isso leva à utilização de *atividades* ao invés de *concentrações*, de modo que temos

$$J_c = (D_{CLA} k K [I.] / X) (a_{CS}^2 / 1 + k K a_{CS}^2) \quad e$$

$$J_c = (D_{CLA} k K [I.] / X) a_{CS}^2$$

A mudança de comportamento observada pelos pesquisadores é devida ao fato de que o termo $k K [C_s]^2$ NÃO É desprezível em relação a 1 se trabalhamos com altas concentrações da espécie na fase fonte.

Embora este modelo faça previsões corretas acerca da relação linear quando está envolvida uma constante de equilíbrio pequena (etapas (II) e (IV)), há uma anomalia na predição do aparecimento de um máximo de fluxo, J , num determinado valor de K e subsequente diminuição do fluxo a valores maiores de K ⁽¹⁾.

Izatt⁽⁵⁴⁾ e colaboradores desenvolveram um modelo para a difusão limitada pela membrana que envolve duplas camadas de difusão no lado interno da membrana líquida.

Behr⁽⁵⁵⁾ deu um tratamento teórico mais compreensível e geral e que dá resultados satisfatórios na predição do pico de fluxo que surge em um determinado K . Utilizando esta simulação, muitos pesquisadores⁽⁵⁶⁻⁶²⁾ têm demonstrado e confirmado que a taxa de transporte não é limitada pela cinética de complexação, mas por processos de difusão.

Em 1987 Stowijk⁽⁶³⁾ e colaboradores confirmaram que a taxa de difusão é um fator limitante mesmo no caso de membranas líquidas suportadas.

O transporte seletivo através de biomembranas pode ser em muitos casos, mimetizado pelo transporte passivo facilitado, mas o transporte em situações reais está freqüentemente acoplado ao fluxo de outra espécie ou à ocorrência de uma reação química. Isto é o que se conhece por transporte ativo.

O transporte ativo é um fenômeno que envolve o fluxo simultâneo em contracorrente de mais de uma espécie num sistema, e foi definido por Rosenberg⁽⁶⁴⁾. Este é um tipo de processo que envolve conversão de energia (entre o fluxo de uma espécie e uma reação que possa ocorrer, por exemplo), segundo estudos de Kedem e Caplan⁽⁶⁵⁾.

Mais tarde vamos discutir os dois tipos principais de transporte em membranas líquidas; o contra-transporte, mais conhecido por antiporte, e o co-transporte, mais conhecido por simporte.

4. 3. 3 Mecanismo antiporte: o carregador ionizável ácido

2SDB19C6 oxidecanóico

O mecanismo em seis etapas proposto por Reusch e Cussler⁽⁵¹⁾ pode ser simplificado para quatro etapas principais, esquematizadas na figura 25.

A fim de facilitar a compreensão do processo, as quatro etapas consideradas são as seguintes⁽⁶⁶⁾:

- etapa A: ao entrar em contato com a interface altamente alcalina, o éter coroa perde o hidrogênio da carboxila e capta, simultaneamente, um íon metálico da solução alcalina;

- etapa B: ocorre o transporte por difusão do complexo metal/ éter coroa através da membrana líquida de clorofórmio;

- etapa C: recuperação do íon H^+ pela carboxila do éter coroa e liberação do íon metálico, quando o complexo atinge a interface ácida;

- etapa D: retorno do éter coroa não ionizado para a fase básica, por difusão.

Durante o transporte ocorre uma diminuição do pH da fase básica, sendo que nas primeiras horas de processo esta diminuição é mais acentuada, uma vez que a

fase orgânica está sendo "saturada" com o complexo formado. As tabelas 5, 6 e 7 mostram os resultados obtidos.

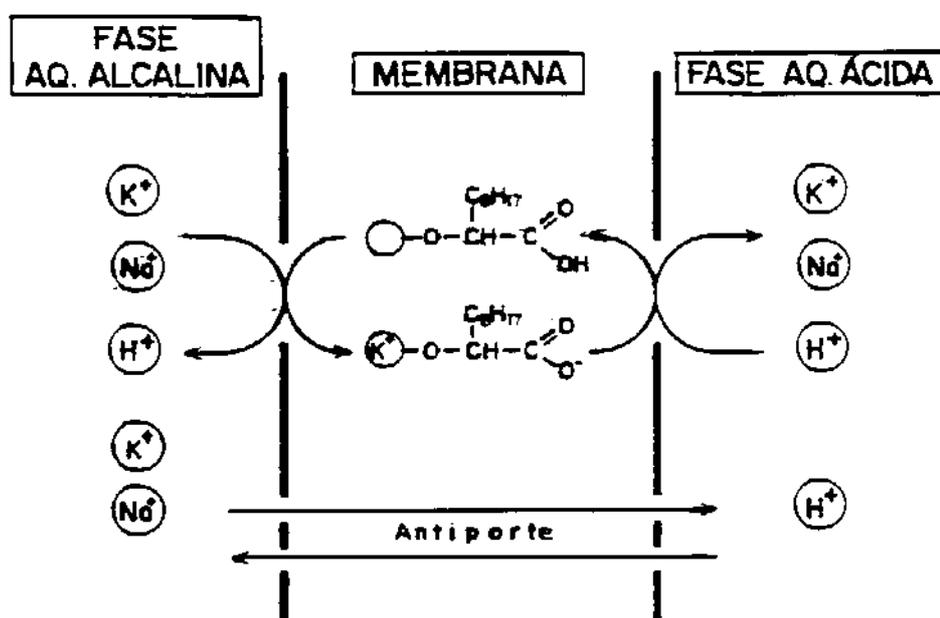


Figura 25: Mecanismo de transporte antiporte

Tabela 5: Transporte de K^+ usando o sistema BLM com uma solução de éter coroa em clorofórmio $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ e solução $Na^+ :: K^+ : 1 :: 1$; pH 12

| Aliquota | tempo / h | moles de K^+ transportados (10^5) |
|----------|-----------|--|
| 1 | 13 | 7,65 |
| 2 | 26 | 20,03 |
| 3 | 37 | 31,50 |
| 4 | 51 | 49,05 |
| 5 | 72 | 60,30 |
| 6 | 84 | 54,67 |

$$J_c = 89,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol h}^{-1}$$

Tabela 6: Transporte de K^+ usando o sistema BLM com uma solução de éter coroa em clorofórmio $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ e solução $Na^+ :: K^+ 29 :: 1$; pH 12

| Aliquota | tempo / h | moles de K^+ transportados (10^5) |
|----------|-----------|--|
| 1 | 26 | 1,21 |
| 2 | 53 | 2,54 |
| 3 | 76 | 3,75 |
| 4 | 102 | 7,85 |
| 5 | 125 | 9,91 |

$$J_c = 5,65 \cdot 10^{-7} \text{ mol h}^{-1}$$

Tabela 7: Transporte de K^+ usando o sistema BLM com uma solução de éter coroa em clorofórmio $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ e solução $Na^+ :: K^+, 29 :: 1$; pH 12.

| Alíquota | tempo / h | moles de K^+ transportados (10^5) |
|----------|-----------|---|
| 1 | 27 | 2,17 |
| 2 | 41 | 2,78 |
| 3 | 68 | 4,39 |
| 4 | 88 | 5,63 |
| 5 | 98 | 6,00 |

$$J_c = 6,04 \cdot 10^{-7} \text{ mol h}^{-1}$$

Através dos resultados mostrados nas tabelas acima, e dos resultados obtidos nas quantificações do sódio (que eram feitas simultaneamente à do potássio no fotômetro de chama) pode-se observar que, se for utilizada uma solução concentrada de sódio e potássio, perde-se a seletividade do carregador em questão⁽⁶⁶⁾. O que ocorreu foi um transporte efetivo de Na^+ , além do de K^+ . Não apresentamos o número de moles de íons sódio transportados porque em muitos casos a leitura no fotômetro ficava além do limite de detecção. Esta perda de seletividade é independente do aumento da concentração do éter coroa na membrana líquida de clorofórmio, conforme as tabelas 4 e 5 indicam. Observamos, ainda, que se a solução contendo Na^+ e K^+ for equimolar (1 :: 1), teremos maior seletividade e uma maior taxa de transferência de K^+ . A comparação entre os valores da tabela 3 e das tabelas 4 e 5 mostra este fato⁽⁶⁶⁾.

Quando usamos uma solução equimolar, verificamos que após 72 horas de processo houve o transporte de $60,30 \cdot 10^5$ moles da quantidade inicial de íons

potássio, enquanto que quando usamos solução 29 :: 1 após 76 horas de processo apenas $3,75 \cdot 10^{-5}$ moles do potássio inicial foram transportados. Isto confirma a perda de seletividade do éter coroa quando passamos a trabalhar com soluções que não são equimolares em sódio e potássio. Neste caso, a quantidade de íons sódio é muito maior que a de potássio e, a fim de minimizar a diferença de força iônica entre as duas fases, os íons sódio, por serem menores que o potássio (194 Å contra 266 Å), são preferencialmente transportados.

Os resultados colocados nas tabelas 5, 6 e 7 estão apresentados também sob a forma gráfica, para melhor visualização:

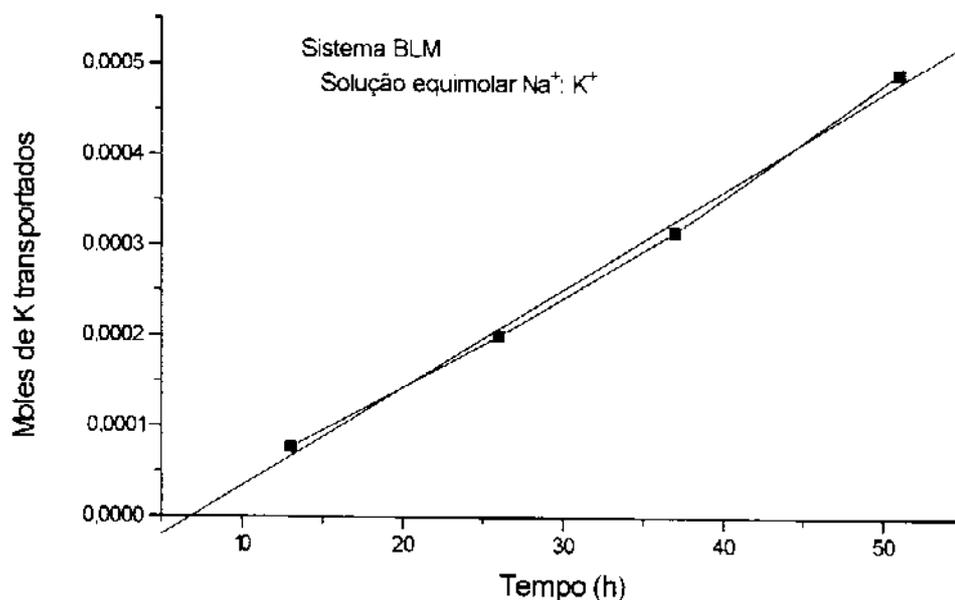


Figura 26: Gráfico referente à tabela 5

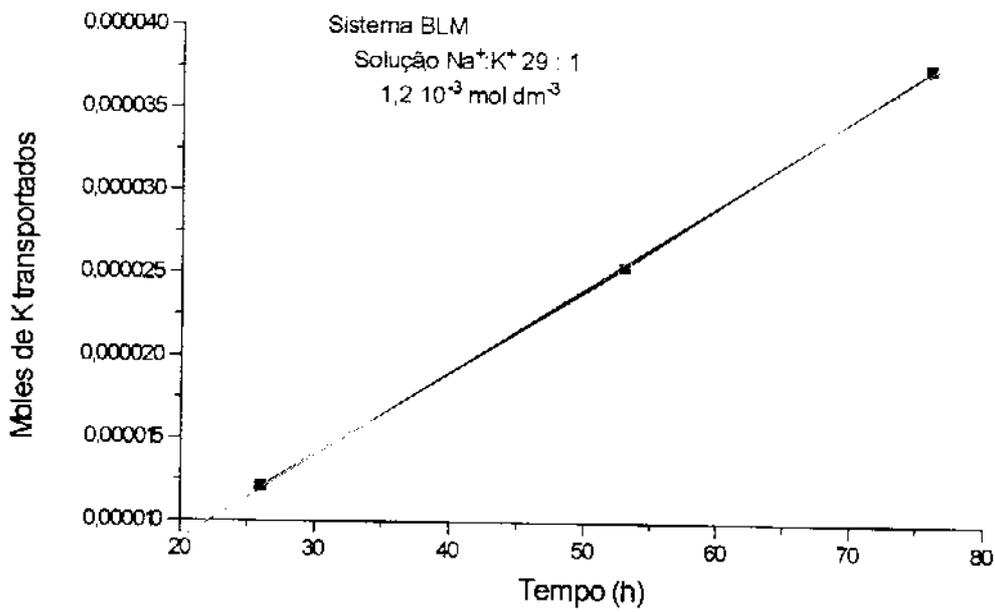


Figura 27: Gráfico referente à tabela 6

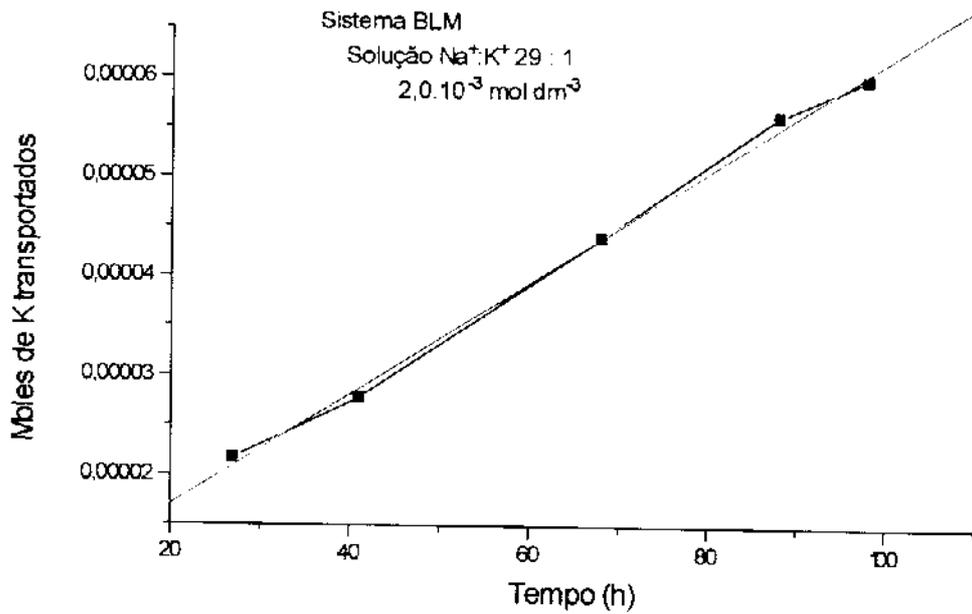


Figura 28 : Gráfico referente à tabela 7

Os éteres coroa normalmente interagem de maneira seletiva com os cátions de metais alcalinos primeiramente de acordo com os tamanhos da espécie a ser transportada e da cavidade do carregador, ⁽⁶⁷⁾ e este tipo de seletividade é observada em processos de solução homogênea, extração por solvente ⁽⁶⁸⁾ e sistemas de membranas líquidas.

Os macrociclos contendo estrutura em forma de coroa de 18 membros (18C6, por exemplo) demonstram uma maior seletividade para os íons K^+ , baseando-se neste princípio.

O diâmetro da cavidade de poliéteres (Bartsch et al, na ref (43)) é estimado pelo modelo de Corey-Pauling-Kolton (CPK) e na tabela 8 (página 73) é feita uma comparação entre estes valores e o diâmetro de alguns cátions.

O uso de um macrociclo ionizável em sistemas de membranas líquidas evita a necessidade do controle de um ânion quando o complexo $CE-M^+$ atravessa a membrana. Neste caso, a energia de solvatação do cátion deixa de ter importância fundamental no processo de transferência, que passa a ser dirigido por um gradiente de pH e de concentração de M^+ nas fases fonte e de recebimento.

Na primeira parte deste trabalho foi utilizado um CE ionizável na tentativa de extrair seletivamente potássio sobre o sódio a partir da água do mar (uma solução muito mais concentrada em sódio). A literatura ⁽⁶⁹⁾ apresenta muitos trabalhos com este tipo de carregador. Neste estudos os prótons ionizáveis estão ligados ora na cadeia lateral do macrociclo, ora num átomo doador FORA do macrociclo e ora num átomo doador que FAZ PARTE do macrociclo.

4. 4 A formação de complexos : aspectos gerais

As diversas estruturas estudadas mostram que o cátion está localizado quase totalmente no interior do sistema macrocíclico, e em geral todos os heteroátomos participam da ligação metal - carregador. No caso dos carregadores bicíclicos a

conformação que deve ser adotada é a endo-endo, que permite a participação do nitrogênio na ligação metal - carregador.

O estudo estrutural dos diferentes complexos permite conhecer os valores médios das distâncias íon metálico - heteroátomo. No caso do potássio, o comprimento das ligações M^+ - O (éter) e M^+ - N (amina) varia pouco quando se varia o carregador. Por exemplo, a distância média K^+ - O (éter) varia de 2,79 a 2,88 Å e a distância K^+ - N (amina) de 2,85 a 2,87 Å⁽⁴⁶⁾.

Os raios das cavidades foram, originalmente, calculados a partir de diferentes modelos, dos quais os mais conhecidos⁽⁶⁷⁾ são os de Corey-Pauling-Koltun (CPK) e o de Fisher-Hirschfelder-Taylor (FHT), sendo que outros estudos com cristalografia de raios-X mostram que os melhores resultados são obtidos pelo modelo CPK, motivo pelo qual utilizamos os valores estimados por este modelo durante este trabalho.

Estudos de Izatt e colaboradores mostraram que a máxima estabilidade para os complexos com 18C6 ocorrem quando a razão entre os raios das espécies convidada e hospedeira se aproxima de 1, conforme ocorre com o potássio e o bário. A maior estabilidade neste caso se deve a um termo entálpico, que indica uma maior energia de ligação eletrostática para o caso onde hospedeiro e convidado têm tamanhos semelhantes.

Na literatura^(45, 67, 70) encontramos dados de constantes de equilíbrio para alguns complexos de 18C6 com vários cátions de tamanhos diferentes, para ilustrar os fatos citados. Em solução se observam valores diferentes para a estabilidade, dependendo do íon e do carregador em questão^(47, 67).

A comparação entre as constantes de equilíbrio para muitos complexos 1 : 1 mostram que os valores de log K para os complexos com 15C5 são muito menores que aqueles para complexos de 18C6⁽⁶⁷⁾.

A formação de um complexo 1 : 1 metal - carregador não significa necessariamente que o íon esteja localizado dentro da cavidade do macrociclo. Cátions espacialmente menos ajustados podem ser "tolerados" dentro de certos limites, por exemplo através de deformações no esqueleto do carregador ou pelo movimento

do cátion para uma posição totalmente fora do plano do anel⁽¹⁹⁾. No caso de discrepâncias mais drásticas, como diâmetro do cátion muito maior que a cavidade, podem ser formados "complexos - sanduíche" (fig 29), de estequiometria 2 : 1. No caso inverso, ou seja, quando o diâmetro do cátion é muito menor que o da cavidade, formam-se "complexos binucleados", de estequiometria 1 : 2.

Tabela 8: diâmetros de carregadores e cátions mais comuns^(19 e 71)

| Éter coroa | Diâmetro (Å) | Cátion | Diâmetro (Å) |
|------------|---------------|------------------|--------------|
| 12C4 | 1, 20 - 1, 50 | Li ⁺ | 1, 36 |
| 15C5 | 1, 72 - 2, 20 | Na ⁺ | 1, 94 |
| 16C5 | 2, 00 - 2, 40 | K ⁺ | 2, 66 |
| 18C6 | 2, 68 - 3, 20 | Rb ⁺ | 2, 98 |
| 19C6 | 3, 00 - 3, 50 | Cs ⁺ | 3, 40 |
| 21C7 | 3, 40 | Ba ⁺² | 2, 86 |
| 24C8 | 4, 00 | Ca ⁺² | 2, 12 |
| | | Sr ⁺² | 2, 54 |
| | | Be ⁺² | 0, 68 |

Pedersen⁽²²⁾ e outros pesquisadores do Departamento de Química de Elastômeros (E. I. du Pont de Nemours and Co. , Inc.) determinaram que era plausível a formação de complexos com estrutura 3 : 2 (hospedeiro:convidado) ; três moléculas do poliéter estariam distribuídas num plano e cada uma delas seria separada da outra por um cátion. Foi sugerido por R. Pariser, um dos membros do grupo, que se chamassem estes complexos de "club-sandwich" ; uma forma esquematizada destes complexos está mostrada na figura 29, abaixo :

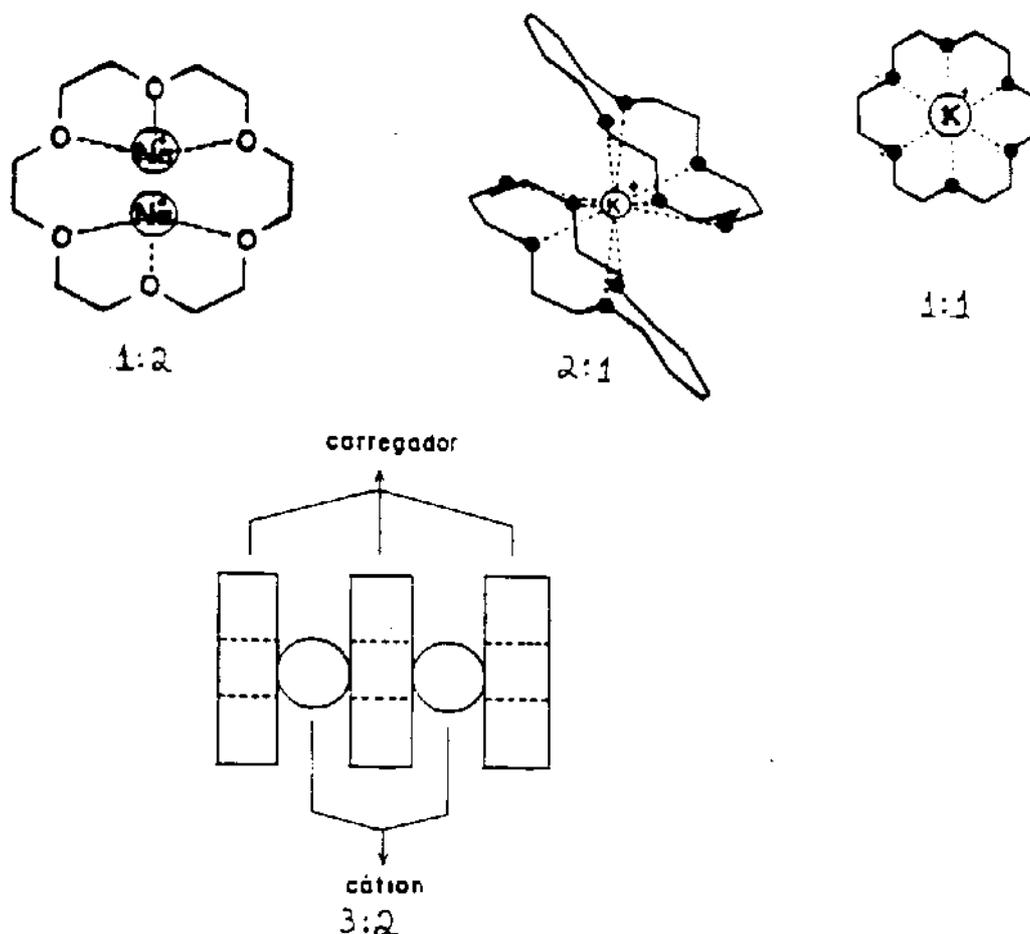


Figura 29 : os vários tipos de complexos que podem se formar entre hospedeiro e convidado

O modelo CPK tem grande utilidade quando é usado para prever as afinidades de ligações de cátions metálicos com poliéteres. Por exemplo, conforme aumenta o número de átomos no anel, aumenta a flexibilidade do macrociclo e a definição precisa do tamanho da cavidade torna-se mais difícil⁽⁶⁷⁾.

Entre os cátions de metais alcalinos há uma estabilidade máxima para o complexo de potássio com o 18C6, enquanto que para o céσιο, o melhor carregador seria o 21C7.

Uma comparação do tamanho da cavidade hidrofóbica de vários éteres coroa⁽¹⁹⁾ e de íons não solvatados mostra, então, que o Li^+ e o 14C4, Na^+ e 15C5 e K^+ e

18C6, por exemplo, formam os complexos mais estáveis, pois suas dimensões são muito próximas.

A predição teórica das relações espaciais com os átomos de oxigênio no interior do carregador são muito concordantes com o que podemos observar num modelo físico para o complexo 18C6-K⁺(19).

A estrutura fina de um complexo clássico de éteres coroa é descrita tipicamente por um arranjo coplanar dos átomos de oxigênio⁽¹⁹⁾. Tais átomos mantêm contato direto com o cátion localizado no centro de uma cavidade a uma distância interatômica calculada matematicamente^(72, 73 e 74).

Cálculos recentes realizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Rogério Custódio⁽⁷⁵⁾ (IQ - UNICAMP) mostram que, no caso de íons e cavidades de tamanhos muito próximos, o íon permanece um pouco deslocado do plano, apesar de estar a uma distância igual de cada átomo de oxigênio.

Colocando-se o cátion no interior do macrociclo as ligações são, a priori, mais fortes, uma vez que o cátion se adapta exatamente no interior da cavidade; isto ocorre também quando o carregador pode se deformar o suficiente para permitir a aproximação de seus heteroátomos do cátion a ser complexado⁽⁴⁶⁾. Pode-se confirmar isto através das estabilidades dos complexos, e também por outros fatos, que serão descritos a seguir:

O díciclohexano 18 coroa 6 (DCH18C6) apresenta uma cavidade de aproximadamente 2,6 a 3,2 Å, formando complexos 1 : 1 com cátions que tenham aproximadamente o mesmo diâmetro; pelo contrário, com cátions maiores ou menores não são formados complexos 1 : 1, mas sim complexos de estequiometrias diferentes. Foram determinadas as formações apenas de complexos 1 : 1 quando utilizaram DB18C6 e potássio, porém houve a formação de complexos 2 : 1 e 3 : 2 com este carregador e com Cs⁺. A formação de complexos 2 : 1 é muito sensível às repulsões estéricas causadas pela estrutura do carregador; éteres coroa benzo substituídos formam este tipo de complexo mais estável que seus análogos ciclohexil

substituídos. ⁽⁷⁶⁾Também Bright e Truter⁽⁷⁷⁾ estudaram um complexo de estrutura 3: 2 com o mesmo carregador (DCH18C6) e com Rb⁺.

No caso do ácido 2-sym-(dibenzo-19-coroa-6-oxi) decanóico percebe-se então que é possível a formação de complexos 1 : 1 entre ele e o potássio, mas também complexos 2 : 1 com o sódio. Isto pode explicar o porquê do transporte de sódio estar sendo maior que o de potássio ; para cada molécula de éter coroa eram transportados dois íons sódio.

4. 5 O método LSM com um carregador ionizável

A técnica de membranas líquidas de surfatante (LSM), que envolve emulsões e um sistema fase aquosa/fase orgânica/ fase aquosa (w/o/w) de certa forma complexo, tem algumas vantagens quando comparada com as técnicas que empregam membranas sólidas ; entre elas citamos a maior área de contato entre as fases orgânica e aquosa. Além disso há a possibilidade - embora em alguns casos isto seja difícil - de recuperar e reutilizar os componentes da membrana⁽¹⁾.

A separação de cátions e sua remoção de correntes de efluentes são processos de interesse em diversas áreas. Entre os métodos que têm sido utilizados estão reações de precipitação, cromatografia, extração por solvente, membranas poliméricas e membranas líquidas, que como já dissemos, têm a vantagem de serem seletivas e eficientes quando se usa um carregador adequado. Dos três tipos mais comuns de membranas líquidas (“bulk”, “supported” e “emulsion”) as aplicações mais eficientes estão ligadas aos dois últimos⁽⁶⁹⁾.

Esta técnica exige pesquisas trabalhosas a fim de estabelecer quais seriam as condições ideais e quais seriam as quantidades ideais de cada componente para se obter uma emulsão mais estável e resistente, fisicamente. Durante o trabalho, foi necessário que tentássemos diversas composições até se obter uma microemulsão que se mantivesse estável por um tempo suficiente para atingir o máximo de transporte,

uma vez que composições sugeridas na literatura⁽⁴²⁾ não se adequaram ao sistema com soluções próximas à saturação.

Para tal estudo uma forma simples de trabalhar seria utilizar métodos de planejamento fatorial, usando como resposta, por exemplo, o tempo de coalescência da emulsão, e, como variáveis, a quantidade de cada um dos componentes, o tipo de componentes, a velocidade e o tempo de agitação e a retirada de alíquotas com e sem interrupção da agitação (isto é possível porque não é necessário que se trabalhe com variáveis quantitativas somente, mas podemos usar também as qualitativas - que no caso seriam o tipo de componente e a interrupção ou não da agitação). Um planejamento fatorial como este teria dois níveis e cinco variáveis, o que geraria um fatorial 2^5 , necessitando de 32 experimentos para se ter uma boa idéia de quais os fatores mais importantes e quais deveriam ser seus níveis. Entretanto, poderia ser feito também um planejamento fatorial fracionário, tipo 2^{5-2} , que daria basicamente as mesmas informações que o outro fatorial, só que exigiria apenas oito experimentos⁽⁷⁸⁾. Uma outra opção, mais tarde, depois que tivessem sido selecionadas três ou quatro variáveis mais importantes seria aplicar o método do Simplex seqüencial para se determinar as condições que levariam a um tempo de coalescência máximo e uma maior estabilidade ao pH, por exemplo. Estes métodos, entretanto, não foram empregados pois na época em que trabalhávamos com as emulsões não tínhamos ainda tido acesso a todo o potencial que estas técnicas de planejamento fatorial possuem, de modo que não havia segurança de nossa parte na utilização de tais métodos. Além disso, este não era um dos objetivos principais do trabalho.

Como já citado anteriormente, a força motriz do processo de separação do tipo antiporte é a diferença de pH, de modo que na preparação da microemulsão deve-se usar, preferencialmente, um surfatante não-iônico (Span 80), devido à sua baixa sensibilidade ao pH. Outro ponto a ser observado é que não pode haver partição facilmente entre os componentes da emulsão e a água, para que haja maior estabilidade.

Foi citado, ainda, que no final do preparo das microemulsões, pequenas quantidades de CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) eram adicionadas : isto se justifica lembrando que este é um surfatante catiônico que promove a repulsão eletrostática entre as gotículas da microemulsão, evitando a coalescência precoce das mesmas.

Nas tabelas 9, 10 e 11 a seguir vemos que quanto mais diluída (ou seja, quanto menor for a força iônica da fase fonte) a solução de sódio e potássio, o número de moles transportados por hora é menor. Isto está de acordo com Lamb⁽⁴¹⁾, que mostra que a taxa de transferência depende fortemente da concentração da espécie em estudo, conforme já foi discutido.

Tabela 9: Transporte de K^+ usando LSM e solução 29 :: 1 Na^+ :: K^+ , 100%

| Alíquota | tempo/min | moles de K^+ transportados (10^5) |
|-----------------|------------------|--|
| 1 | 1,00 | 106,0 |
| 2 | 1,75 | 229,5 |
| 3 | 2.50 | 282,6 |
| 4 | 3.25 | 406,7 |
| 5 | 4,33 | 353,0 |
| 6 | 5,66 | 229,5 |

Tabela 10 : Transporte de K^+ usando LSM e solução $Na^+ :: K^+ 29 :: 1, 90\%$

| Alíquota | tempo/min | moles de K^+ transportados (10^5) |
|-----------------|------------------|--|
| 1 | 1, 00 | 206, 6 |
| 2 | 2, 00 | 254, 3 |
| 3 | 2, 75 | 322, 6 |
| 4 | 3, 75 | 366, 0 |
| 5 | 4, 75 | 366, 0 |
| 6 | 5, 75 | 413, 2 |
| 7 | 6, 75 | 366, 0 |

Tabela 11 : Transporte de K^+ usando LSM e solução $Na^+ :: K^+ 29 :: 1, 80\%$

| Alíquota | tempo/min | moles de K^+ transportados (10^5) |
|-----------------|------------------|--|
| 1 | 1, 00 | 282, 5 |
| 2 | 2, 00 | 327, 7 |
| 3 | 3, 00 | 380, 1 |
| 4 | 4, 00 | 440, 9 |
| 5 | 5, 00 | 511, 5 |
| 6 | 6, 00 | 474, 6 |
| 7 | 7, 00 | 327, 7 |

Os gráficos a seguir mostram mais claramente os resultados obtidos com o sistema LSM:

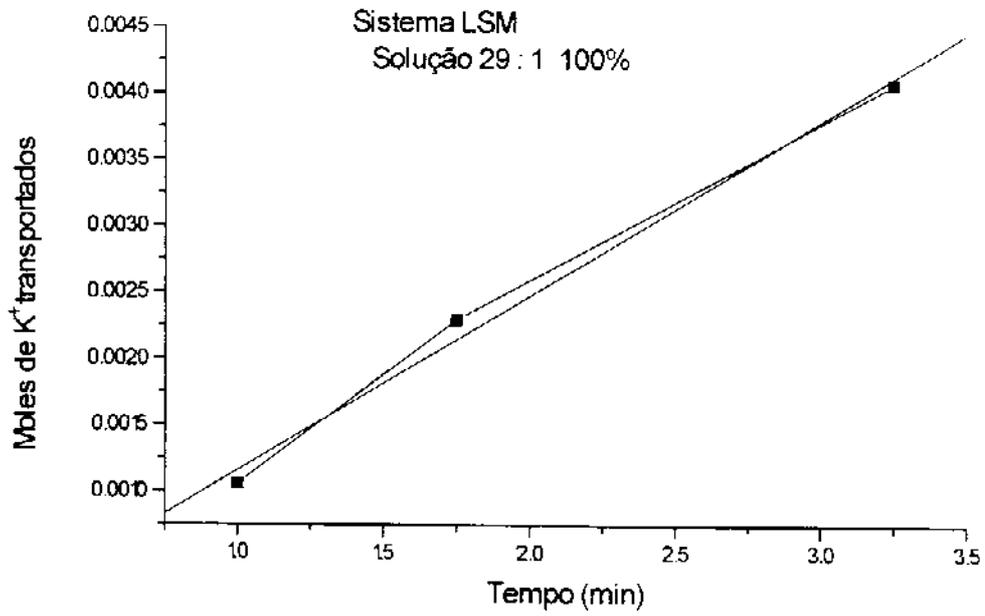


Figura 30 : Gráfico referente aos dados da tabela 9

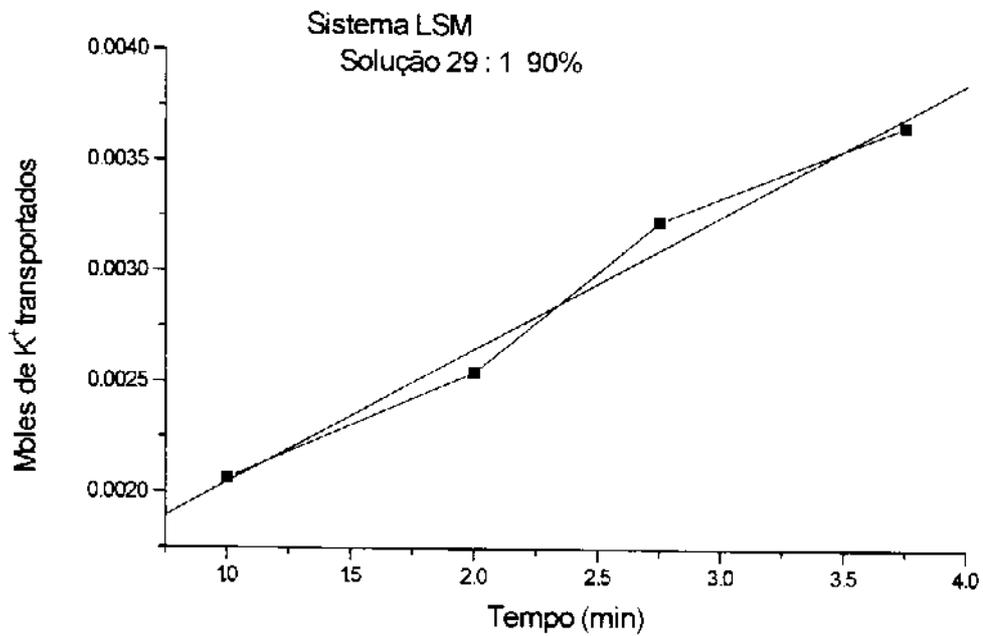


Figura 31: Gráfico referente aos dados da tabela 10

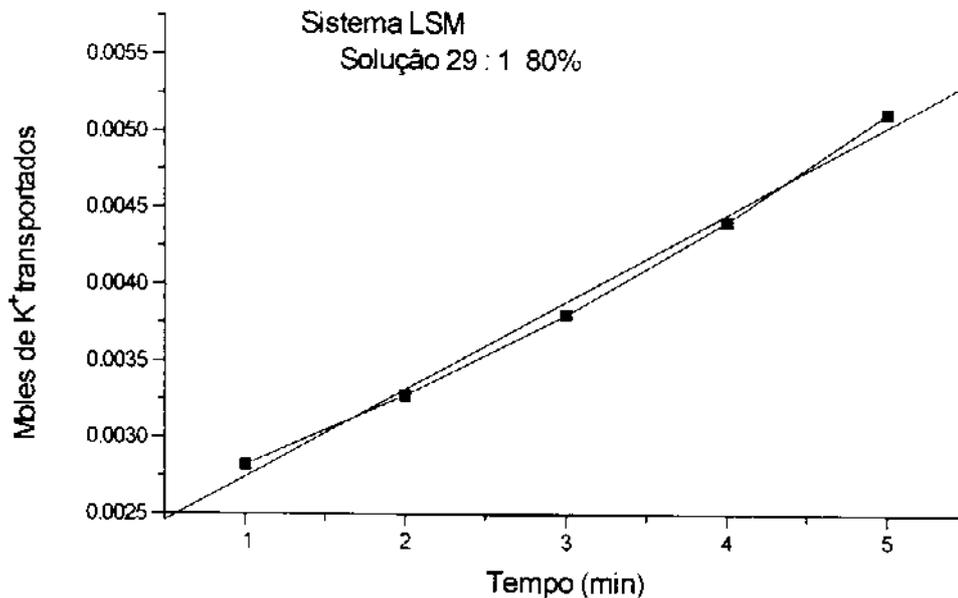


Figura 32: Gráfico referente aos dados da tabela 11

Após cerca de seis minutos de iniciado o processo ocorre uma redução na quantidade de potássio transferida devido ao grande aumento de espécies no interior das gotículas de microemulsão, o que provoca seu rompimento. Como nesta etapa do trabalho estamos monitorando o desaparecimento de K^+ na fase alcalina, um rompimento levaria ao aumento da quantidade de íons potássio nesta fase, dando a impressão de diminuição e reversão do transporte⁽⁶⁶⁾.

Esta hipótese pode realmente ser considerada, uma vez que o pH da fase externa diminui rapidamente após os seis minutos (o que é esperado, visto que com o rompimento das gotículas de microemulsão, os íons H^+ também saem das mesmas).

Constatamos durante os experimentos com o método LSM, que a adição de pequenas quantidades do surfatante catiônico CTAB evitava a coalescência precoce da microemulsão devido à repulsão eletrostática entre as gotículas da mesma⁽⁶⁶⁾, mantendo-a estável por mais tempo.

O processo de associação íon - macrociclo depende de diversos fatores relacionados a propriedades características do carregador, reatividade do íon e do solvente usado.

As energias envolvidas estão mostradas no ciclo de Born - Haber abaixo⁽⁶⁷⁾, figura 33:

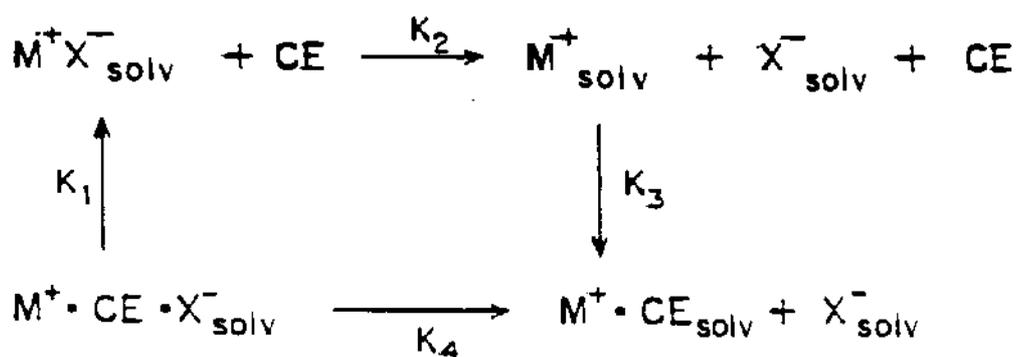


Figura 33 : Ciclo de Born - Haber

Em solventes polares, o equilíbrio K_3 predomina sobre o K_1 , ocorrendo o inverso para solventes apolares. Este processo ocorre na interface fase aquosa / membrana líquida.

Yamabe⁽⁷⁹⁾ demonstrou a importância das energias de solvatação relativas das espécies M^+ e M^+X^- na determinação da seletividade do 18C6 para vários cátions. As estabilidades relativas dos complexos de sódio e potássio com este éter coroa em solução aquosa são explicadas razoavelmente pela consideração do cátion estar hidratado e complexado, indicando o importante papel da solvatação na seletividade.

Os valores de K_3 e K_1 têm sido determinados através de diversos métodos experimentais. Foi observada uma grande correspondência entre o aumento da constante de estabilidade e a relação de diâmetros das espécies hospedeira e convidada. A participação de todos os heteroátomos do macrociclo com o cátion complexado aumenta a constante de estabilidade deste complexo; porém só podemos tirar conclusões limitadas sobre a real tendência de formação e estabilidade de complexos em solução se pensarmos apenas na estrutura cristalina destes complexos.

O grau de estabilidade dos complexos de éteres coroa é normalmente representado por K_S (constante de estabilidade), algumas vezes encontrado como K_F (por constante de formação), que é definida pela lei do equilíbrio de massa da reação de complexação e é calculada para cada solvente em particular. ⁽⁴⁵⁾

A fim de se ter um estudo mais preciso sobre esta estabilidade é necessário levar em consideração outros fatores⁽¹⁹⁾, tais como:

- * topologia do carregador: dimensões, tipo de cadeia (aberta, monocíclica, bicíclica, etc), forma (esférica, elíptica), conformação, quiralidade e flexibilidade

- * tipo de ligação e de sítio doador: natureza química, propriedades eletrônicas (carga, polarizabilidade, polaridade, efeitos de van der Waals), número, forma e arranjo espacial dos átomos doadores

- * meio de reação (ou "ambiente químico") ; efeitos gerais e específicos de solvatação nos estados complexado e não complexado

- * contraion ; interações cátion/ânion (formação de par iônico) e a influência do meio sobre estas interações (tal efeito somente ocorre em determinados mecanismos de transporte).

Os carregadores apresentam diferenças nas estabilidades de complexação, o que os tornam seletivos para diferentes cátions. A capacidade de discriminação de um éter coroa entre duas espécies pode ser expressa numericamente pelo quociente dos valores correspondentes do $\log K_S$, sendo que o valor para o íon de maior interesse no processo aparece no numerador, e o de menor interesse no denominador. Matematicamente falando, altos valores significam uma grande seletividade e vice-versa.

Se um éter coroa se mostra seletivo para vários íons (de cargas ou tamanhos muito similares, por exemplo) mas para outro grupo de íons a seletividade é muito pequena (raios iônicos menores, por exemplo) é dito que existe neste caso um platô de seletividade. ⁽¹⁹⁾

Neste trabalho esta baixa seletividade foi observada no caso do ácido 2-sym-(dibenzo-19-coroa-6-oxi)decanóico ; a seletividade entre íons sódio e potássio não

pôde ser facilmente observada, especialmente nos casos onde a concentração do primeiro era muito maior que a do segundo, conforme visto nos gráficos anteriores.

Existem outros casos, entretanto, onde a seletividade é observada independentemente da carga ou do tamanho da espécie convidada; nestes casos temos um “pico de seletividade”.

Em geral se espera que um pico de seletividade seja apresentado preferencialmente por éteres coroa espacialmente mais rígidos⁽¹⁹⁾ (ou seja, que possuam menor número de átomos na coroa) e que possuam cavidades bem definidas, como os criptanos, por exemplo, pois eles não podem sofrer as deformações de estrutura citadas anteriormente que possibilitam a formação de complexos de mais de um tipo com mais de uma espécie.

4. 6 O Transporte com um carregador neutro

Na segunda parte do trabalho usamos um carregador neutro (18C6), de forma que o mecanismo de transferência dos cátions através da membrana líquida de clorofórmio depende, agora, do tipo de ânion co-transportado e não depende dos pH's dos meios. Este é o tipo de processo chamado de simporte; a figura 34 a seguir ilustra a forma como se dá o transporte⁽¹⁾.

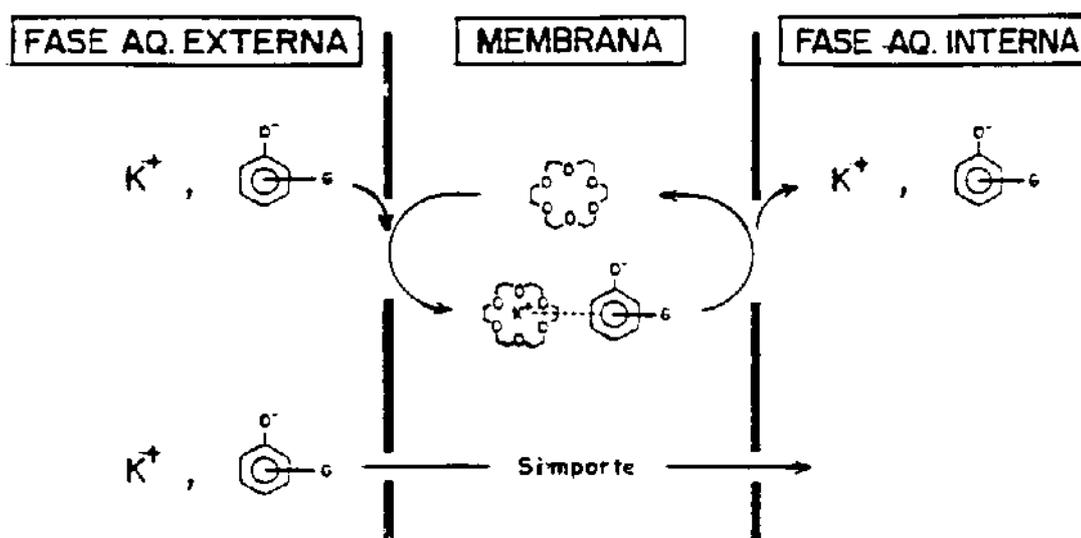


Figura 34: Mecanismo de transporte simporte

O processo é muito similar ao já descrito anteriormente⁽⁶⁶⁾, no item 4. 3. 3.

- a) o cátion é complexado com o carregador na interface da fase aquosa externa/ clorofórmio ;
- b) o complexo formado se difunde através da membrana ;
- c) na interface do clorofórmio / fase aquosa interna ocorre a liberação do cátion complexado ;
- d) o carregador neutro, livre, se difunde de volta através da membrana.

Como dito anteriormente, a estabilidade do complexo formado entre o éter coroa e o íon depende, além da relação diâmetro da espécie/tamanho da cavidade, mostrada pelo modelo de Corey-Pauling-Kolton (CPK), de outros fatores tais como a forma, tamanho, conformação, quiralidade e flexibilidade dos carregadores, o efeito do solvente, tipo de interações, tipo de contraíon⁽⁸⁰⁾ (hidrofobicidade, tamanho, carga, solubilidade, etc).

Entre estes efeitos, o que mais se destaca quando se usa um carregador neutro - como o 18C6 - (sempre considerando o mesmo cátion) é o tipo de contraíon, uma vez que com este mecanismo de transporte é necessário que, para cada K^+ transportado,

seja levado também um ânion, para neutralidade elétrica do meio⁽⁸¹⁾. Neste fato está baseado o processo de quantificação de íons potássio transportados neste sistema com carregador neutro: sendo que o complexo formado é 1 : 1 (convidado : hospedeiro) e que para cada K^+ transportado deve haver a passagem simultânea de um ânion, podemos determinar quanto potássio há na fase interna se quantificarmos os ânions lá presentes.

4. 7 Mais sobre a formação de complexos e seus efeitos

Conforme Pedersen⁽²²⁾ observou, a complexação é de fato fraca quando o poliéter é muito pequeno para o cátion, porque nesta forma existem poucos oxigênios carregados negativamente e também porque o cátion não pode estar no mesmo plano que os átomos doadores - onde a densidade de carga é maior - ou quando o anel é muito grande, pois desta forma o cátion não pode estar próximo o suficiente de todos os átomos doadores.

A seletividade para o potássio sobre os demais cátions pode ser parcialmente entendida em termos da entalpia de solvatação. Se o cátion tem entalpia de solvatação pequena, o macrociclo pode competir mais efetivamente com o solvente na formação do complexo.

A estabilização entálpica pode ser explicada pelo menor gasto de energia na etapa de dessolvatação do cátion no solvente que tiver a menor constante dielétrica.

Pode-se também notar um efeito do solvente no sentido de que a eficiência total do processo de transporte diminui, mas a seletividade aumenta uma vez que a constante dielétrica do solvente diminui⁽⁸²⁾.

Os parâmetros que governam a substituição de um solvente S por água (W) para uma determinada interação M^+ - éter coroa seguem o ciclo termodinâmico seguinte⁽⁶⁷⁾, figura 35:

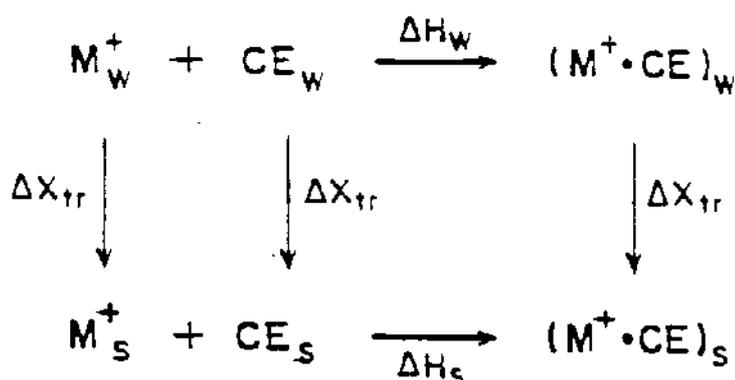


Figura 35: Ciclo termodinâmico para a formação de complexos M^+CE em solventes orgânicos

Este ciclo mostra que os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH) para o cátion o carregador e o cátion complexado precisam ser considerados para que se entenda os valores absolutos e relativos de K_s e K_w (constantes de estabilidade no solvente e na água).

4. 8 Resultados obtidos através do mecanismo simporte

Conforme pode ser previsto pela equação de Born (eq. 1), se um grupo de espécies tiver a mesma carga e o mesmo raio atômico, e se experimentos forem realizados a uma mesma temperatura, a energia potencial w a ser vencida para que a espécie presente na fase aquosa entre na membrana líquida será teoricamente idêntica para todos os membros deste grupo. Um exemplo disto são os três isômeros que utilizamos no início da segunda parte deste trabalho: orto, meta e paranitrofenolato de potássio. Uma vez dentro da membrana, pode-se prever que a difusão de cada um deles terá o mesmo valor (uma vez que todos os isômeros têm o mesmo valor para raio iônico), conforme se calcula pela equação de Stokes-Einstein⁽⁸³⁾. O mesmo deverá ser observado para os isômeros 2, 4- e 2, 5-dinitrofenolato e ainda para o 3-amino e o 4-aminofenolato.

deverá ser observado para os isômeros 2, 4- e 2, 5-dinitrofenolato e ainda para o 3-amino e o 4-aminofenolato.

$$D = k T / C \pi \eta r \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$$

onde: D = coeficiente de difusão

T = temperatura em Kelvin

k = constante de Boltzmann

C = constante que depende do meio (para solventes orgânicos $C = 4$)⁽⁸³⁾

η = viscosidade do solvente (clorofórmio = 0,542 cP)

r = raio da espécie, calculado por $(3 V / 4 \pi)^{1/3}$, onde V é o volume da espécie, calculado pelo programa de Takahata e Gaudio⁽⁸⁴⁾ ou através do método sugerido por Edward⁽⁸⁵⁾ (usado para os aminofenolatos).

Os valores calculados pela equação de Stokes-Einstein foram os seguintes:

Tabela 12 : Coeficientes de difusão calculados pela equação de Stokes-Einstein

| Composto | D (m ² s ⁻¹) |
|------------------------|-------------------------------------|
| 2-nitrofenolato | 20,6 . 10 ⁻¹⁰ |
| 3-nitrofenolato | 20,6 . 10 ⁻¹⁰ |
| 4-nitrofenolato | 20,6 . 10 ⁻¹⁰ |
| 2,4-dinitrofenolato | 19,5 . 10 ⁻¹⁰ |
| 2,5-dinitrofenolato | 19,5 . 10 ⁻¹⁰ |
| 2,4,6-trinitrofenolato | 18,6 . 10 ⁻¹⁰ |
| 3-aminofenolato | 20,6 . 10 ⁻¹⁰ |
| 4-aminofenolato | 20,6 . 10 ⁻¹⁰ |

Em todos os experimentos realizados neste trabalho a agitação magnética foi idêntica, porém o que se obteve no referido estudo foi que as taxas de transporte do orto e do paranitrofenolato são muito maiores que a do metanitrofenolato : a do 2, 4-dinitrofenolato é menor que a do 2, 5-dinitrofenolato e a do 3-amino é menor que a do 4-aminofenolato. Na literatura^(2, 41) encontram-se diversos trabalhos que avaliam a taxa de transporte de espécies catiônicas usando sais cujos ânions são de tamanhos muito diferentes um do outro. Alguns resultados, a título de ilustração, apenas, são apresentados na tabela 13.

Com estes resultados pode-se observar que as considerações acerca de carga e tamanho do ânion são importantes. Como exemplo, vemos que entre os haletos, quanto maior for o ânion maior será a taxa de transporte, o mesmo ocorrendo para os demais ânions ; quanto menor a densidade de carga existente, mais rápida é a transferência. Isso sugere que a barreira de dessolvatação do ânion é um dos fatores mais importantes no controle da taxa de transporte através de membranas líquidas hidrofóbicas⁽⁸⁶⁾. A figura 36 mostra alguns dos resultados da tabela 13 de forma mais clara.

Tabela 13 : Taxas de transferência de vários sais, em soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ numa membrana de clorofórmio, com $[\text{dibenzo-18C6}] = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

| Sal | $J_c \text{ (mol/h)} \cdot 10^7$ | Sal | $J_c \text{ (mol/h)} \cdot 10^7$ | Sal | $J_c \text{ (mol/h)} \cdot 10^7$ |
|------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| LiCl | 0 | KBr | 88 | KH_2PO_4 | 290 |
| LiBr | 0 | KNO_3 | 250 | BaCl_2 | < 1 |
| LiI | 0,33 | KOH | 2,10 | BaBr_2 | < 1 |
| NaCl | 0,31 | KAc | 1,40 | BaI_2 | 280 |
| NaBr | 1,60 | KBz | 110 | LiClO_4 | 0,34 |
| NaI | 15 | $\text{KPI}^{(a)}$ | 510 | NaClO_4 | 58 |
| KF | 0,85 | K_3PO_4 | < 1 | KSCN | 530 |
| KCl | 6,10 | K_2HPO_4 | < 1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 0,25 |

(a) $[\text{Kpi}] = 0,002 \text{ mol L}^{-1}$

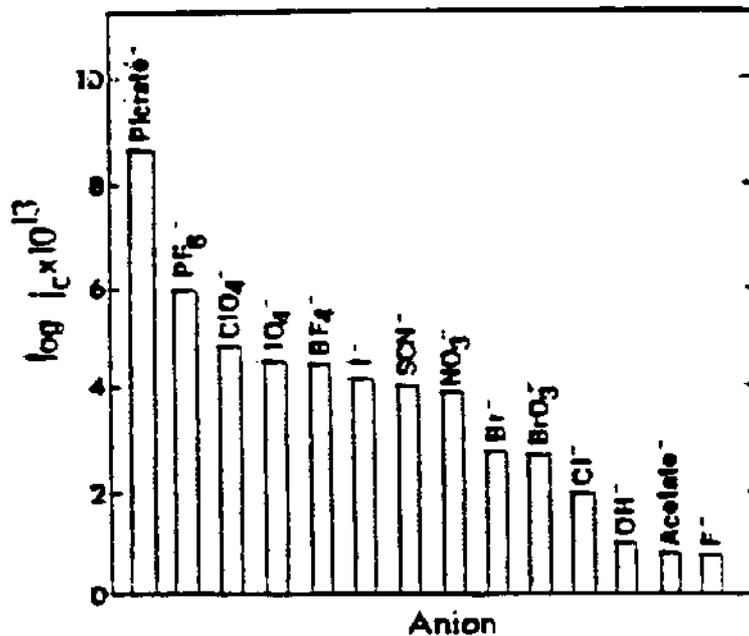


Figura 36: Taxas de transporte através de membranas de CHCl_3 em função do tipo e tamanho de ânion

Os resultados gerais dos experimentos realizados nesta segunda parte do trabalho estão compilados na tabela 14 e estes dados são apresentados logo em seguida na forma gráfica, para melhor entendimento e percepção das diferenças.

Tabela 14 : Taxa de transporte de K⁺ nos experimentos em função da temperatura

| Composto | Temperatura (K) | Taxa de transporte (x 10 ⁷ mol h ⁻¹) (sd) |
|---------------------|-----------------|---|
| 2-nitrofenolato | 293 | 2467 ± 277 |
| | 298 | 2666 ± 135 |
| | 303 | 2240 ± 137 |
| | 308 | 1795 ± 83 |
| 3-nitrofenolato | 293 | 184 ± 17 |
| | 298 | 274 ± 3 |
| | 303 | 324 ± 6 |
| | 308 | 461 ± 2 |
| 4-nitrofenolato | 293 | 2870 ± 151 |
| | 298 | 2550 ± 235 |
| | 303 | 1489 ± 106 |
| | 308 | 1692 ± 41 |
| 2,4-dinitrofenolato | 293 | 8177 ± 136 |
| | 298 | 8220 ± 99 |
| | 303 | 9295 ± 12 |
| | 308 | 10161 ± 40 |
| 2,5-dinitrofenolato | 293 | 13296 ± 581 |
| | 298 | 14240 ± 233 |
| | 303 | 14465 ± 318 |
| | 308 | 22071 ± 454 |

Tabela 14(cont.):

| | | |
|--------------------------|-----|-------------|
| 2, 4, 6-trinitrofenolato | 293 | 3930 ± 2 |
| | 298 | 5921 ± 295 |
| | 303 | 7451 ± 41 |
| | 308 | 10300 ± 738 |
| | | |
| 3-aminofenolato | 293 | 88 ± 5 |
| | 298 | 104 ± 6 |
| | 303 | 126 ± 6 |
| | 308 | 179 ± 9 |
| | | |
| 4-aminofenolato | 293 | 606 ± 21 |
| | 298 | 753 ± 11 |
| | 303 | 1211 ± 13 |
| | 308 | 1638 ± 8 |
| | | |

Em concordância com os dados da literatura para ânions (na grande maioria inorgânicos), mostrados na tabela 13, os resultados obtidos neste trabalho apresentam também desvios da ordem de até 10%.

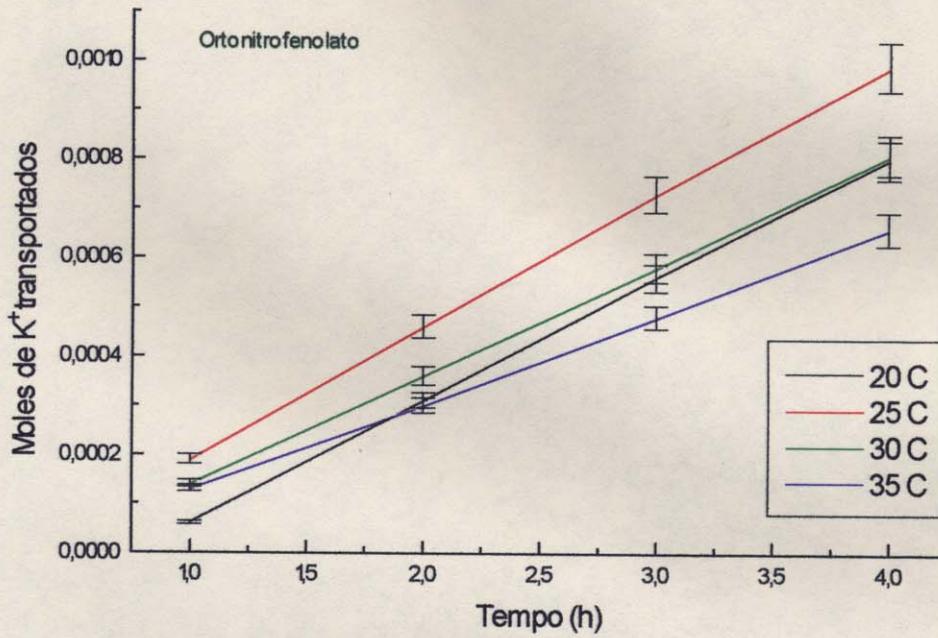


Figura 37 : Resultados obtidos com o 2-nitrofenolato

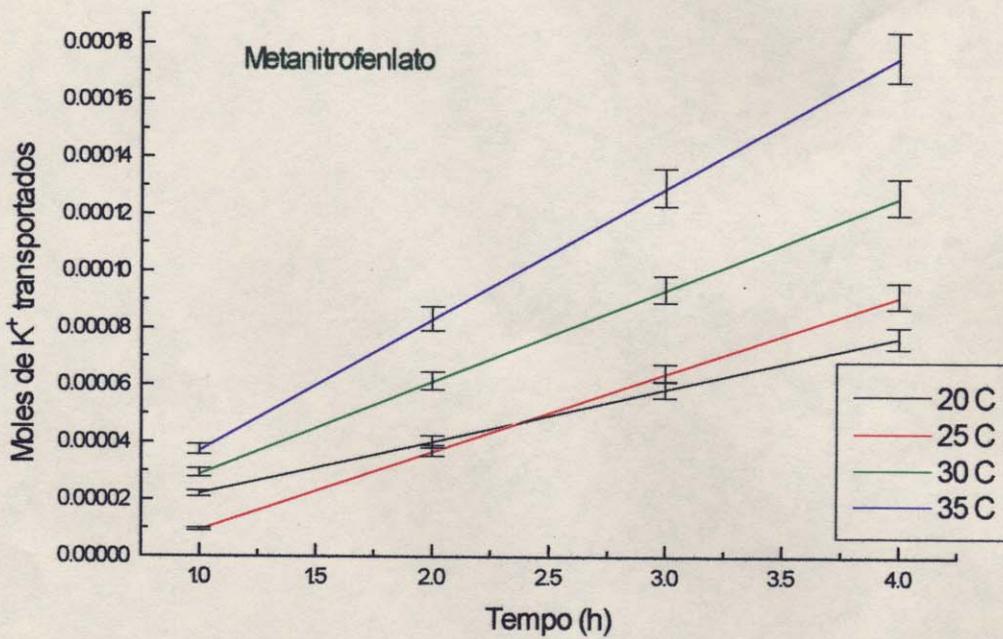


Figura 38 : Resultados obtidos com o 3-nitrofenolato

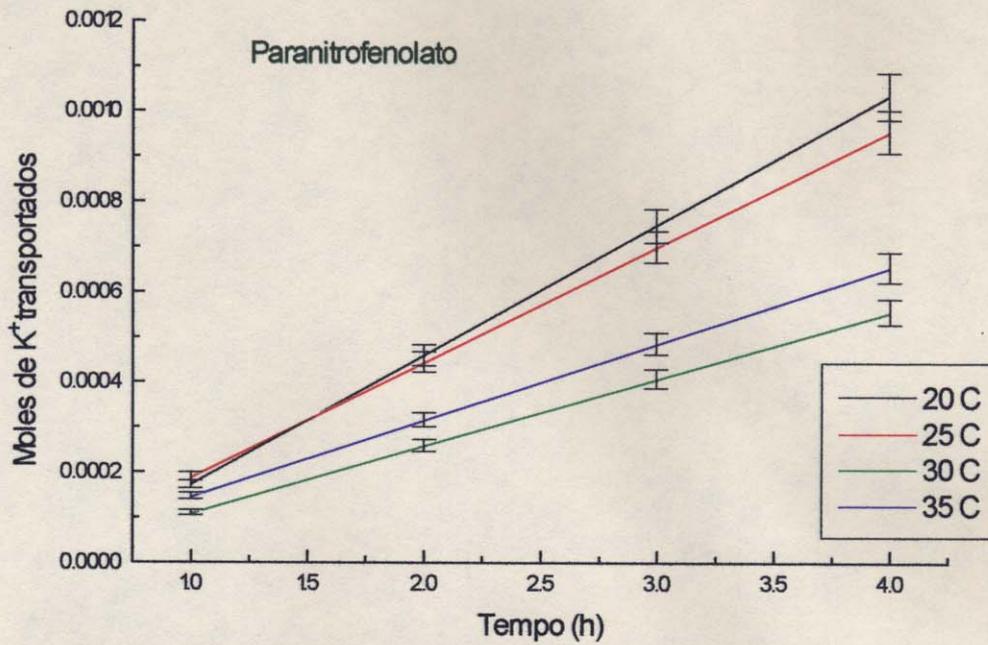


Figura 39 : Resultados obtidos com o 4-nitrofenolato

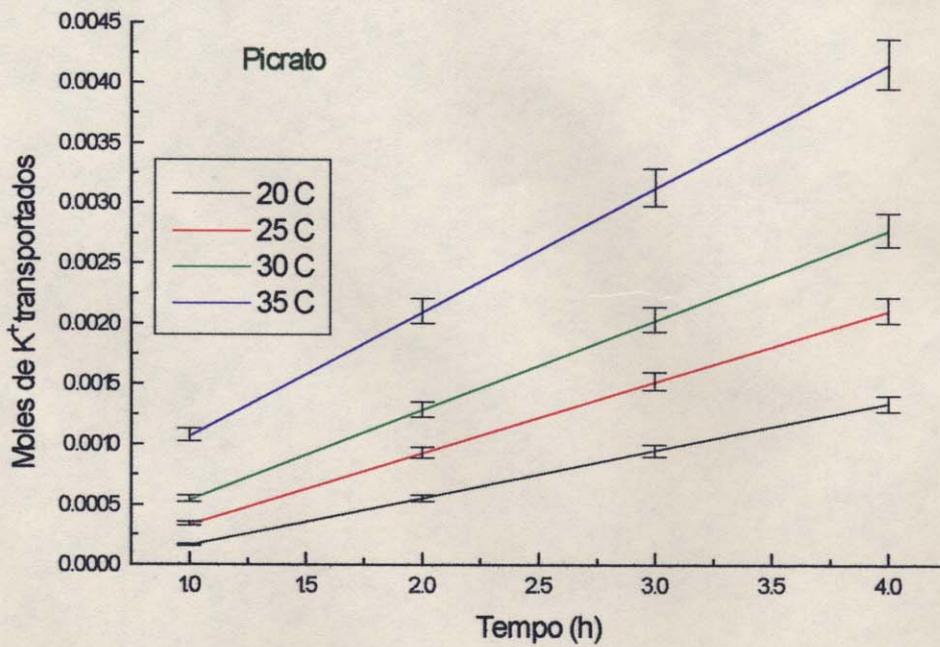


Figura 40 : Resultados obtidos com o 2, 4, 6-trinitrofenolato

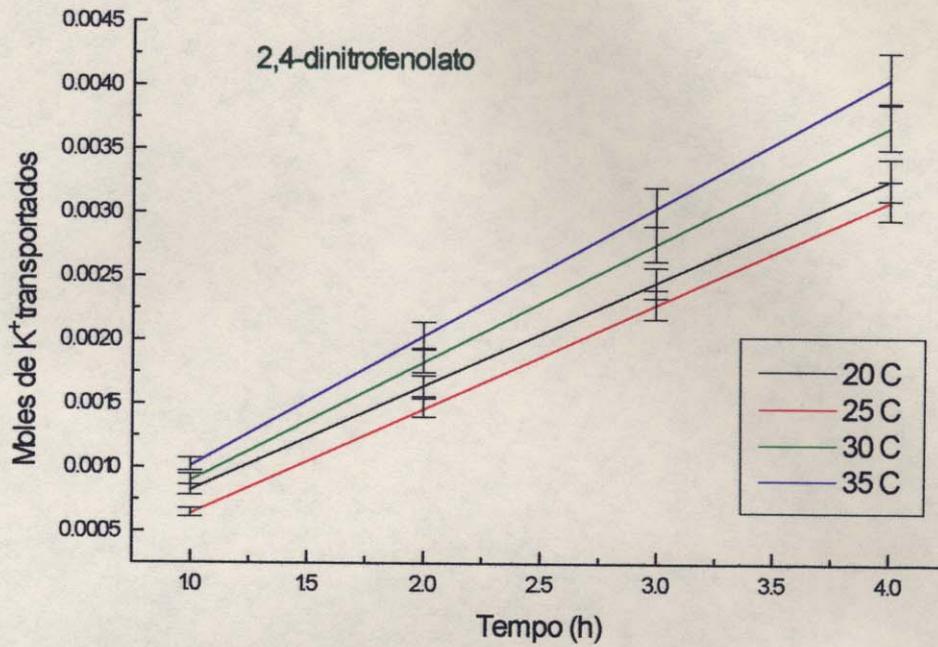


Figura 41 : Resultados obtidos com o 2, 4-dinitrofenolato

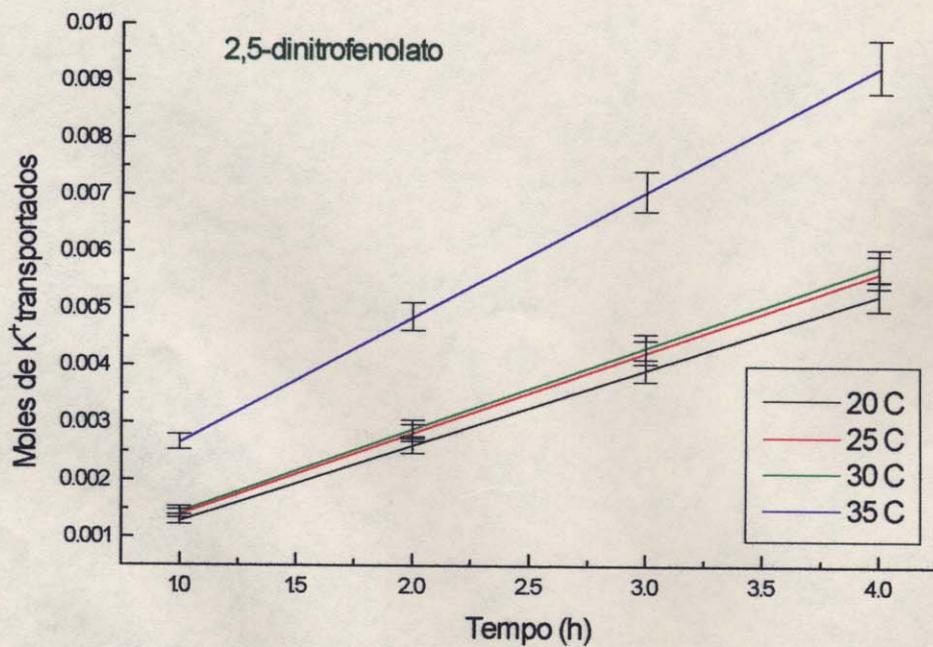


Figura 42 : Resultados obtidos com o 2, 5-dinitrofenolato

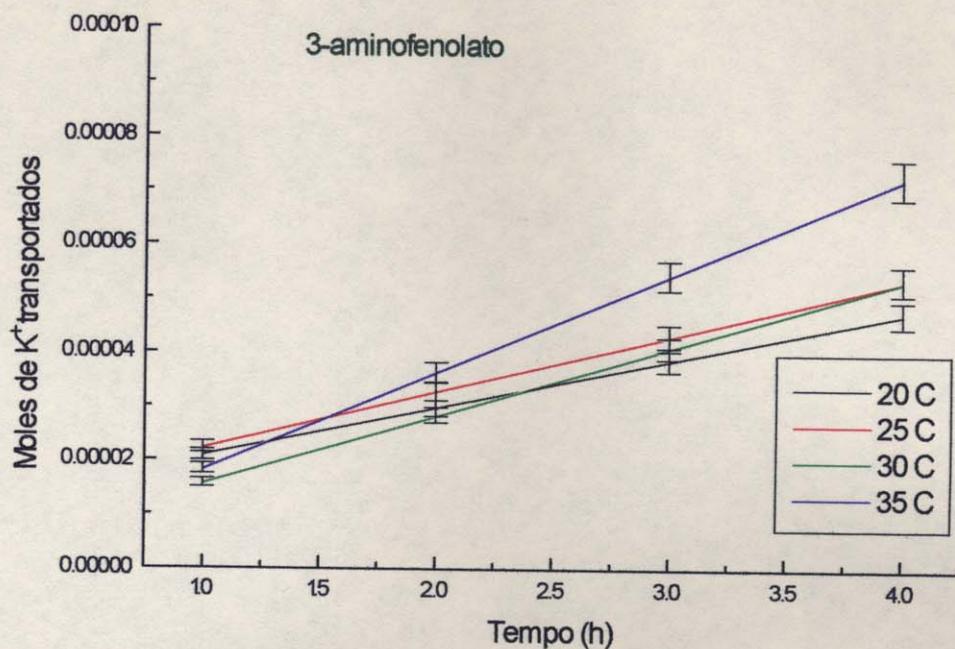


Figura 43 : Resultados obtidos com o 3-aminofenolato

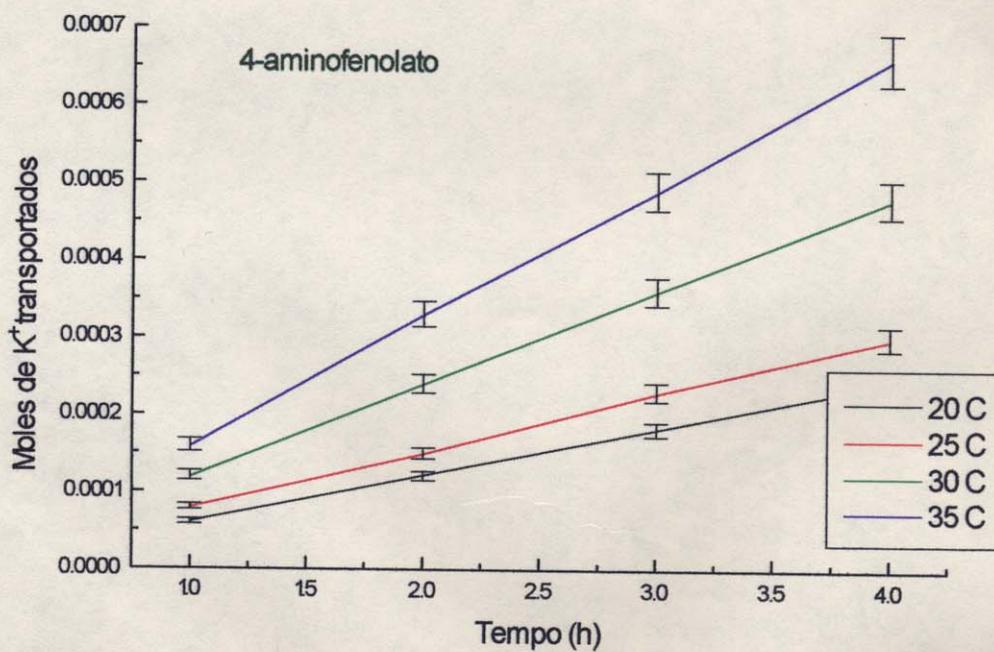


Figura 44 : Resultados obtidos com o 4-aminofenolato

Iniciamos o trabalho utilizando apenas o ortonitrofenolato, paranitrofenolato e picrato de potássio, de maneira que os resultados obtidos até então nos fizeram crer que nestes casos um fator importante seria o tamanho do fenol correspondente.

Nestes três casos observamos um comportamento regular e concordante com as informações obtidas na literatura⁽⁸⁶⁾, dados estes já mostrados na figura 36. Esta figura indica que, de forma geral, há um aumento da taxa de transferência de potássio com o aumento do tamanho do contraion (ânion), ou seja, há um aumento da taxa de transporte quando a densidade de carga do ânion é menor. Isto sugere que a barreira de dessolvatação do ânion é um fator importante no controle da taxa de transporte através de membranas líquidas hidrofóbicas. De fato, para os isômeros orto- e paranitrofenolato as taxas de transporte são semelhantes e inferiores às obtidas com um ânion maior (picrato).

Entretanto, uma anomalia deste comportamento foi observada ao se estudar o isômero metanitrofenolato; este, apesar de ter o mesmo tamanho do orto- e do paranitrofenolato (conforme calculado através de métodos computacionais⁽⁸⁴⁾) apresentou uma taxa de transporte de aproximadamente 20% da obtida para os outros dois isômeros.

Considerando ainda apenas os tamanhos dos ânions, constatamos que os isômeros 2, 4- e 2, 5-dinitrofenolato, apesar de serem de mesmo tamanho, apresentaram taxas de transporte bastante diferentes. Este mesmo comportamento foi observado para os isômeros 3- e 4-aminofenolato, sendo que a diferença entre as taxas, nestes dois casos, foi ainda maior. Resumindo,

$$J_{2,4 \text{ DNP}} / J_{2,5 \text{ DNP}} \approx 2 \quad \text{e} \quad J_{3 \text{ AP}} / J_{4 \text{ AP}} \approx 8$$

(DNP = dinitrofenolato e AP = aminofenolato)

A tabela 15 contém os raios iônicos calculados através do programa desenvolvido por Takahata e Gaudio⁽⁸⁴⁾ ou pelo método descrito por Edward⁽⁸⁵⁾ (aminofenolatos).

Tabela 15 : Raio iônico dos ânions utilizados

| Composto | Raio iônico (Å) |
|--------------------------|-----------------|
| 2-nitrofenolato | 2,93 |
| 3-nitrofenolato | 2,93 |
| 4-nitrofenolato | 2,93 |
| 2, 4-dinitrofenolato | 3,10 |
| 2, 5-dinitrofenolato | 3,10 |
| 2, 4, 6-trinitrofenolato | 3,24 |
| 3-aminofenolato | 2,89 |
| 4-aminofenolato | 2,89 |

Uma vez que os tamanhos relativos dos ânions não explicaram as diferenças de comportamento das taxas de transporte encontradas, passamos a investigar uma possível influência da acidez dos mesmos. A tabela 16 apresenta os valores de pKa para os diversos fenóis correspondentes⁽⁸⁷⁾. No caso dos isômeros orto-, meta- e paranitrofenolato e para o picrato, observamos que quanto maior a acidez, maior era a taxa de transporte do potássio, sendo que para os isômeros orto- e para- as taxas são praticamente idênticas (seus pKa's são 7,17 e 7,15, respectivamente).

Tabela 16 : valores de pKa para derivados do fenol⁽⁸⁷⁾

| Composto | pKa |
|-----------------------|---------|
| 2-nitrofenol | 7, 17 |
| 3-nitrofenol | 8, 28 |
| 4-nitrofenol | 7, 15 |
| 2, 4-dinitrofenol | 4, 00 |
| 2, 5-dinitrofenol | > 4, 00 |
| 2, 4, 6-trinitrofenol | 0, 38 |
| 3-aminofenol | 8, 16 |
| 4-aminofenol | < 8, 16 |

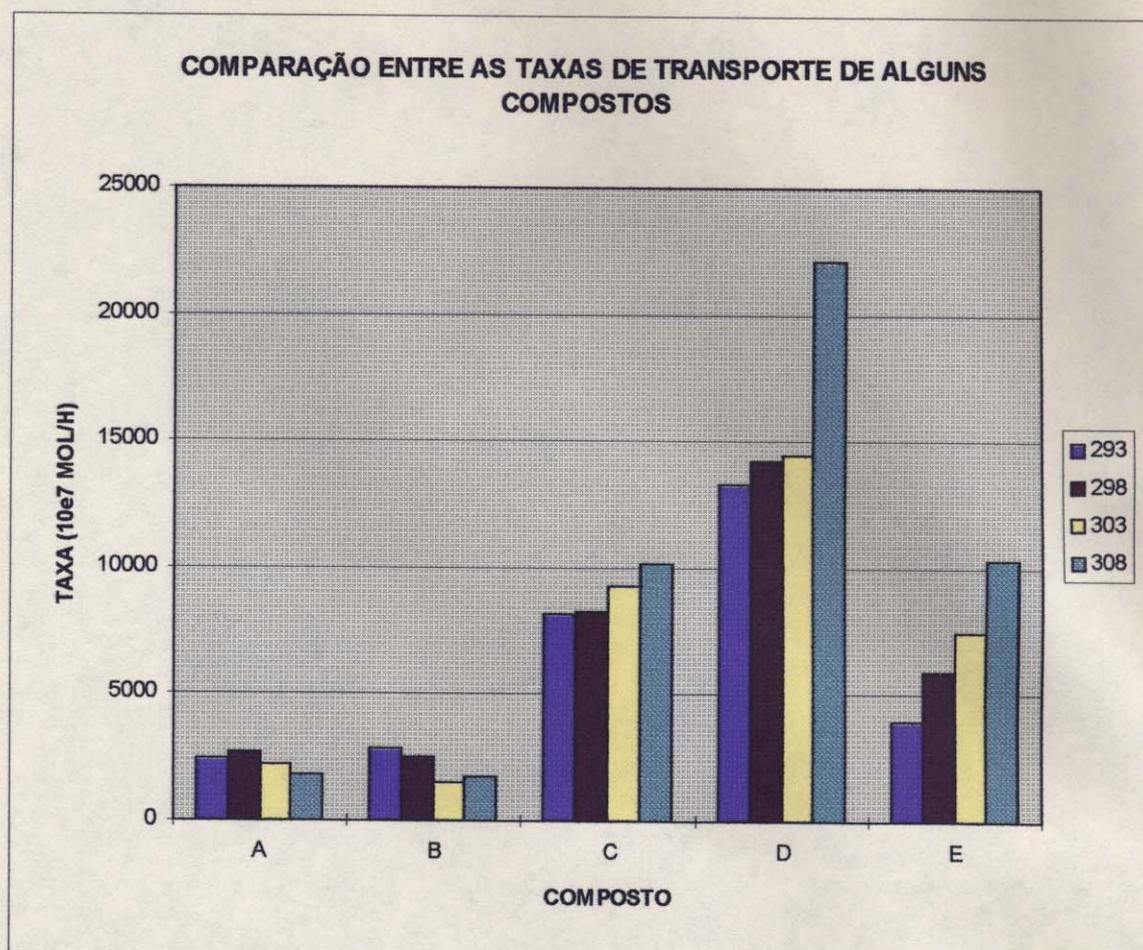
Mais uma vez, para os isômeros 2, 4- e 2, 5-dinitrofenolato foi notada uma anomalia em relação ao picrato, uma vez que os dinitrofenóis transportaram potássio a uma taxa maior que o picrato, embora seus pKa's indiquem que eles são menos ácidos. Também no caso dos isômeros 3- e 4-aminofenolato esta irregularidade foi observada.

As discussões acima sobre tamanho e acidez dos isômeros e sua correlação com as taxas de transporte estão baseados nos dados mostrados na tabela 16 e figura 45.

Nas temperaturas utilizadas neste trabalho pode ser notada a tendência geral de aumento da taxa de transporte com o aumento da temperatura (conforme esperado). Entretanto, para variar, os isômeros orto- e paranitrofenolato mostraram comportamento contrário a esta tendência: o ortonitrofenolato apresenta uma inversão nos valores de J a partir de 25°C (a partir desta temperatura as taxas começam a diminuir) e o paranitrofenolato apresenta uma diminuição do transporte até 30°C, aumentando a seguir.

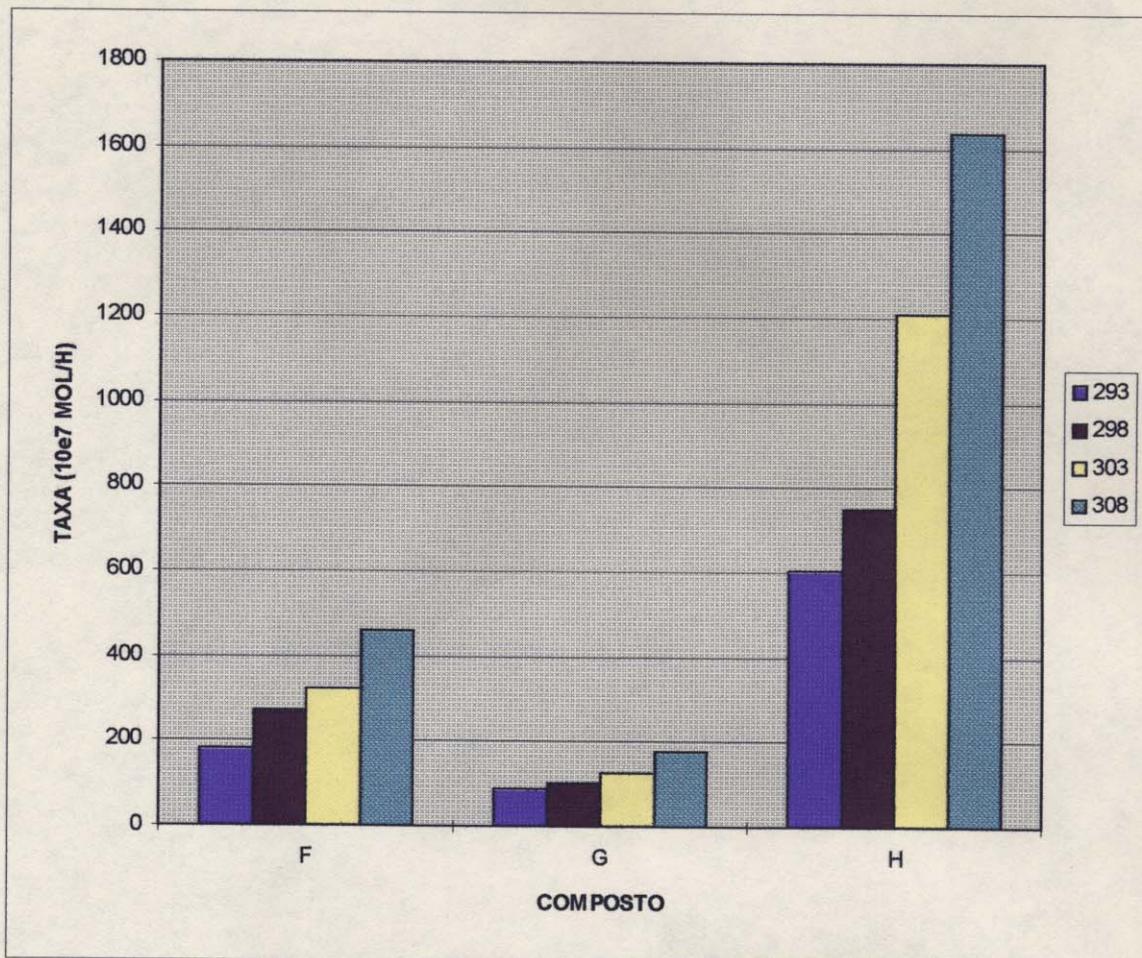
Em discussões com o Prof. Dr. Sebastião F. Fonseca⁽⁸⁸⁾ (IQ-UNICAMP) foi levantada a hipótese de a existência de formas de indução ser mais importante que a

existência de formas de ressonância nos anéis benzênicos, o que poderia explicar a diferença entre os dois dinitrofenóis, uma vez que o 2, 5- tem formas de indução mais importantes e o 2, 4- tem formas de ressonância mais efetivas. A fim de se confirmar ou descartar tal hipótese seria necessário fazer experimentos com o composto 3, 5-dinitrofenolato, que teria apenas formas de indução importantes e nenhuma forma de ressonância relevante. Este composto, entretanto, não é disponível comercialmente, devido à dificuldade de se colocar dois grupos ativantes de anel nas duas posições META, o que levaria a uma instabilidade muito grande.



A = 2-nitrofenolato B = 4-nitrofenolato C = 2, 4-dinitrofenolato
D = 2, 5-dinitrofenolato E = picrato

Figura 45 : Gráficos de barras para comparação de resultados



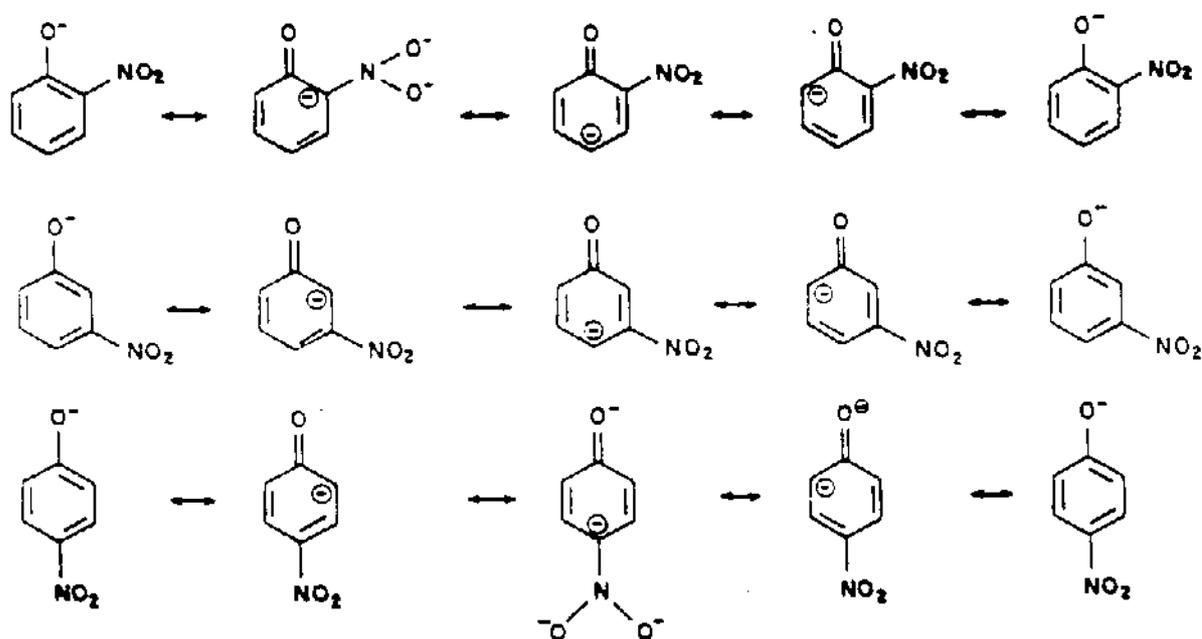
F = 3-nitrofenolato G = 3-aminofenolato H = 4-aminofenolato

Figura 45 (cont.): Gráficos de barras para comparação de resultados

Comparando os resultados obtidos para o 4-nitrofenolato e o 4-aminofenolato percebe-se que a menor acidez do segundo deve ser a responsável pela menor taxa de transporte, uma vez que as espécies são quase do mesmo tamanho (e que segundo a equação de Born deverão ter a mesma barreira de energia potencial w a vencer para entrar na membrana). Com o par 3-nitrofenolato e 3-aminofenolato ocorre o contrário, o que leva a supor que também a posição do grupo no anel é importante. Portanto, acreditamos que entre os fatores determinantes no transporte de cátion estão a acidez, a posição relativa dos substituintes no ânion, a temperatura e tamanho do ânion.

Este comportamento das taxas de transporte dos diversos fenolatos levou a discussões também com o Prof. Dr. Fernando Coelho⁽⁸⁹⁾ (IQ-UNICAMP). Em tais discussões foi avaliada a importância das formas de ressonância em cada um dos casos estudados. Para os isômeros orto, meta e paranitrofenolato, o estudo das formas de ressonância mostra que no caso dos isômeros orto e para existe a possibilidade de a carga negativa se conjugar com o grupo nitro e desta forma manter o ânion mais tempo com a carga delocalizada (e portanto manter esta carga menos tempo próxima ao oxigênio; o potássio neste caso estará mais disponível à complexação com o éter coroa). Sendo assim, se pensarmos numa “competição” entre o éter coroa e o ânion pelo cátion potássio, quando temos o orto ou o paranitrofenolato esta competição será vencida pelo éter coroa, o que explicaria as maiores taxas de transporte observadas nestes casos. Por outro lado, se temos o isômero metanitrofenolato observamos que entre as formas de ressonância não existe nenhuma que permita a conjugação da carga negativa também com o grupo nitro; assim, voltando à idéia de uma competição, o ânion seria o vencedor neste caso, pois o oxigênio ligado ao anel ficaria mais tempo com a carga negativa sobre ele, deixando o potássio menos disponível à complexação com o éter coroa, causando a menor taxa de transporte observada.

As formas de ressonância discutidas são apresentadas abaixo:



A importância das formas de ressonância também pode explicar o comportamento destes isômeros frente ao comportamento do 2, 4-dinitrofenolato. Este último ânion, por ter dois grupos nitro em posições onde é possível haver conjugação da carga negativa com eles, faz com que o oxigênio ligado ao anel permaneça ainda menos tempo (em relação aos isômeros orto e para) próximo a esta carga, deixando o cátion potássio mais disponível à complexação com o éter coroa. Este efeito é ainda mais pronunciado no caso do picrato (três grupos nitro em posições favoráveis à conjugação).

Entretanto, esta explicação para o picrato não é adequada para o caso de se comparar as taxas de transporte deste ânion com as do 2, 5-dinitrofenolato. Durante as discussões com o Prof. Fernando foi sugerido que no caso do 2, 5-dinitrofenolato poderia haver algum fator ligado diretamente à estrutura que pudesse estar favorecendo o transporte mais rápido para este isômero em relação ao 2, 4-dinitrofenolato e ao picrato. O isômero 2, 5- tem os dois grupos nitro em posições opostas (estão em posição *para* um em relação ao outro), o que poderia estar permitindo a formação de algum outro tipo de complexo que transportasse mais de um potássio por vez, aumentando a taxa de transporte. Se isto for confirmado de alguma maneira, poderemos dizer que a presença de um terceiro grupo nitro teria uma contribuição negativa para o transporte (o picrato tem taxa menor); entretanto tudo isso são apenas hipóteses, que exigem mais experimentos para serem confirmadas ou descartadas.

Para o caso dos isômeros 3- e 4-aminofenolato o comportamento das taxas de transporte - mais alta para o 4-aminofenolato- pode ser explicado de maneira similar à discutida para os nitrofenolatos.

Conforme foi observado, as taxas encontradas para os aminofenolatos são mais baixas que para os nitrofenolatos, o que poderia ser explicado pela menor

eletronegatividade do hidrogênio em relação ao oxigênio (portanto o grupo $-NH_2$ é menos eficiente na conjugação da carga negativa).

4. 9 Cálculos de parâmetros termodinâmicos

Uma vez que o solvente também deve ser um fator importante, pois haverá diferenças entre as energias livres de solvatação, hidratação e os pares iônicos formados terão forças diferentes, buscamos na literatura um modelo envolvendo tais quantidades, na tentativa de esclarecer os resultados obtidos nos experimentos de transporte.

Prue⁽⁹⁰⁾ descreve o desenvolvimento de expressões para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de formação de pares iônicos em soluções de solventes orgânicos, a partir de dados a como volume atômico, raio de covolume (que é o raio atômico do cátion mais o raio do ânion), temperatura e dados de variação da constante dielétrica do solvente utilizado com a temperatura.

A fim de determinar este último parâmetro, encontramos na literatura⁽⁹¹⁾ os valores de constante dielétrica para o clorofórmio a várias temperaturas e construímos um gráfico, mostrado na figura 46.

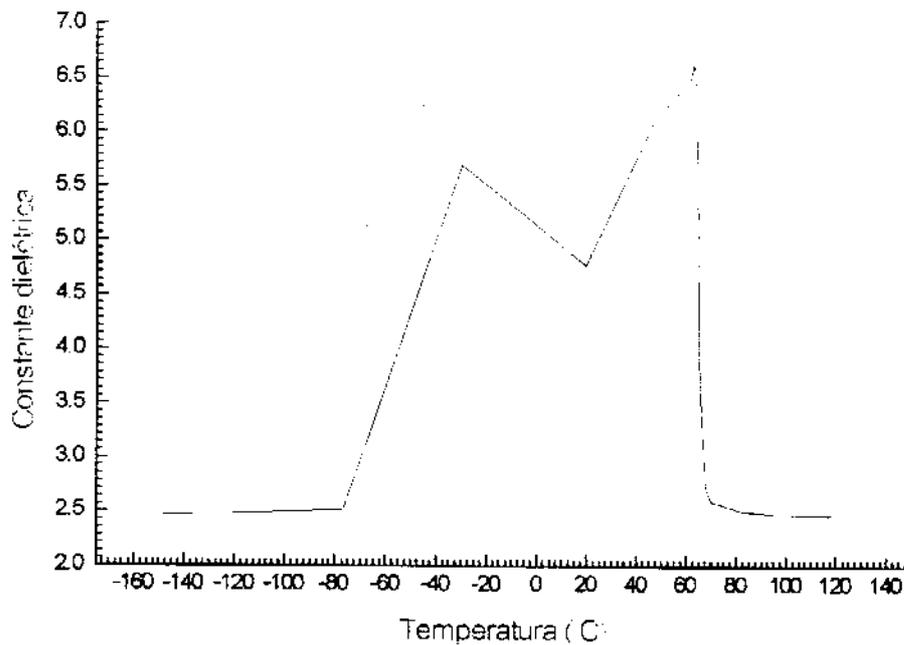


Figura 46 : Constante dielétrica do CHCl_3 em função da temperatura

Na faixa de temperatura envolvida nos experimentos vemos que o comportamento do gráfico é de uma reta. Tomamos então os valores correspondentes a esta região e calculamos a equação desta reta. Os valores de constante dielétrica calculados para cada uma das temperaturas estão na tabela 17. Para este cálculo utilizamos a equação de reta:

$$\epsilon = 4,16 \cdot 10^{-2} T - 7,358$$

obtida conforme explicado.

Tabela 17 : constantes dielétricas para o clorofórmio a várias temperaturas

| T (K) | 293 | 298 | 303 | 308 |
|------------|--------|-------|-------|-------|
| ϵ | 4.8308 | 5.039 | 5.247 | 5.455 |

Desta forma, calculamos o valor de $d\ln\epsilon/d\ln T$ fazendo um gráfico (mostrado em seguida) de $\ln(\text{contra } \ln T$ (em Kelvin); a inclinação desta reta, obtida por regressão

linear é o valor procurado. Tal procedimento (determinar $d\ln\epsilon/d\ln T$ através do gráfico descrito) foi testado previamente para valores disponíveis de constantes dielétricas de N, N-dimetilacetamida⁽⁹²⁾ em diversas temperaturas, comparando-se com o valor de $d\ln\epsilon/d\ln T$ atribuído para este solvente ; tal valor foi usado por Volpe⁽⁹³⁾ em sua tese de doutoramento.

Para o cálculo do raio covalente, (a) utilizamos que o raio iônico do potássio é de $1,33 \text{ \AA}^{(1)}$ e os valores calculados para os raios iônicos dos sais segundo o programa de Takahata e Gaudio⁽⁸⁴⁾. Uma representação do raio do covolume está na figura 47.

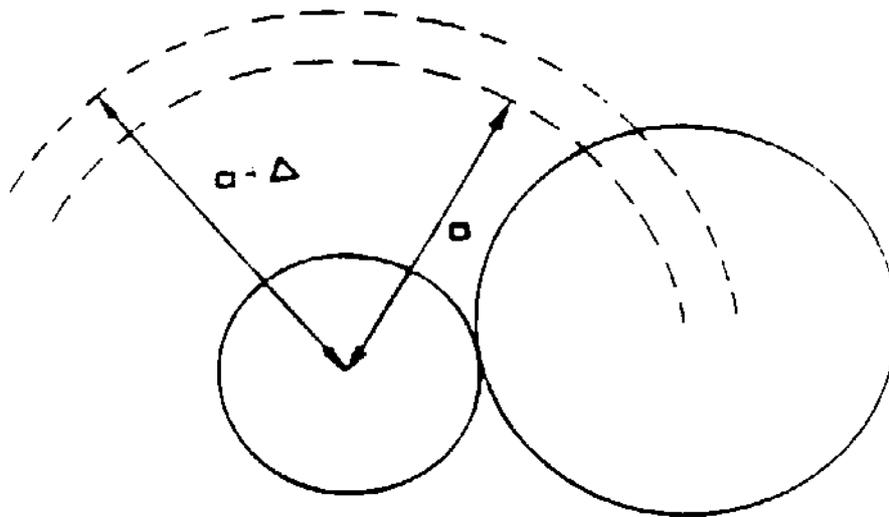


Figura 47 : Raio do covolume (a)

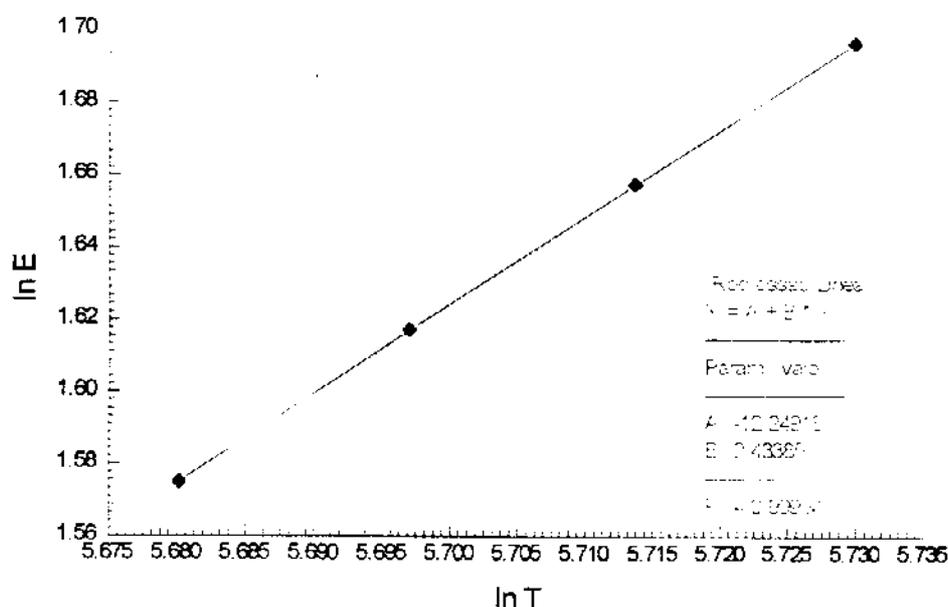


Figura 48 : Gráfico de ln(contra lnT para o clorofórmio

De acordo com Prue, o volume médio (derivado de argumentos cinéticos por Eigen⁽⁹⁴⁾) é calculado da seguinte forma:

$v = 4 / 3 \pi L a^3$, onde L é a constante de Avogadro e a é o raio covalente

Os raios de covolume para as espécies estudadas são apresentados na tabela 18.

Tabela 18: Raio de covolume para os compostos utilizados

| Tipo de ânion | $r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}$ (Å) | a (Å) |
|------------------|--|-------|
| nitrofenolatos | 1,33 + 2,93 | 4,26 |
| dinitrofenolatos | 1,33 + 3,10 | 4,43 |
| trinitrofenolato | 1,33 + 3,24 | 4,57 |
| aminofenolatos | 1,33 + 2,89 | 4,22 |

Podemos calcular também o valor de K , a constante de associação, como abaixo, fazendo $K = v \exp(b)$

O termo b vale:

$$b = Z^+ Z^- e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon a k T$$

sendo e = carga do elétron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo = $8,85 \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹

ϵ = constante dielétrica do solvente usado, em dada temperatura

k = constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹

Calculamos ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 pelas fórmulas:

$$\Delta H^0 = - R T b (1 + d \ln \epsilon / d \ln T) \quad (\text{eq. 8})$$

$$\Delta S^0 = R \ln v - R b (d \ln \epsilon / d \ln T) \quad (\text{eq. 9})$$

$$\Delta G^0 = - R T \ln v - R T b \quad (\text{eq. 10})$$

Os valores encontrados para cada caso e cada temperatura estão na tabela 19.

Tabela 19 : valores calculados segundo Prue⁽⁹⁰⁾

| T (K) | nitro | dinitro | trinitro | amino | nitro | dinitro | trinitro | amino |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | b | | | | v (m³) | | | |
| 293 | 27, 66 | 27, 66 | 27, 66 | 27, 93 | | | | |
| 298 | 26, 08 | 26, 08 | 26, 08 | 26, 32 | 2, 0. 10 ⁻⁴ | 2, 2. 10 ⁻⁴ | 2, 4. 10 ⁻⁴ | 6, 1. 10 ⁻⁵ |
| 303 | 24, 63 | 24, 63 | 24, 63 | 24, 86 | | | | |
| 308 | 23, 31 | 23, 31 | 23, 31 | 23, 53 | | | | |
| | k | | | | ΔS (J/Kmol) | | | |
| 293 | 2, 02. 10 ⁸ | 2, 26. 10 ⁸ | 2, 49. 10 ⁸ | 8, 21. 10 ⁸ | -604, 04 | -603, 07 | -602, 28 | -618, 84 |
| 298 | 4, 12. 10 ⁷ | 4, 63. 10 ⁷ | 5, 09. 10 ⁷ | 1, 67. 10 ⁷ | -573, 47 | -572, 48 | -571, 69 | -587, 82 |
| 303 | 9, 69. 10 ⁶ | 1, 09. 10 ⁷ | 1, 20. 10 ⁷ | 3, 81. 10 ⁶ | -545, 57 | -544, 60 | -543, 81 | -559, 69 |
| 308 | 2, 58. 10 ⁶ | 2, 90. 10 ⁶ | 3, 19. 10 ⁶ | 1, 01. 10 ⁶ | -520, 08 | -519, 11 | -518, 31 | -534, 07 |
| | ΔH (kJ/mol) | | | | ΔG (kJ/mol) | | | |
| 293 | -223, 56 | -214, 98 | -208, 40 | -225, 68 | -46, 37 | -46, 86 | -47, 10 | -44, 39 |
| 298 | -214, 33 | -206, 10 | -199, 79 | -216, 36 | -43, 44 | -43, 73 | -43, 97 | -41, 16 |
| 303 | -205, 83 | -197, 93 | -191, 87 | -207, 78 | -40, 52 | -40, 82 | -41, 06 | -38, 17 |
| 308 | -197, 98 | -190, 38 | -184, 55 | -199, 86 | -37, 81 | -38, 10 | -38, 35 | -35, 40 |

nitro = 2-nitrofenolato, 3-nitrofenolato e 4-nitrofenolato

dinitro = 2, 4-dinitrofenolato e 2, 5-dinitrofenolato

trinitro = 2, 4, 6-trinitrofenolato

amino = 3-aminofenolato e 4-aminofenolato

Estes resultados obtidos, entretanto, não são suficientes para explicar as diferenças de taxas de transporte entre os isômeros de um mesmo tipo, por exemplo, entre os nitrofenolatos ou entre os dinitrofenolatos. Como pode ser visto, os valores

entre os nitrofenolatos ou entre os dinitrofenolatos. Como pode ser visto, os valores de energia livre para o caso dos nitrofenolatos são maiores que para os de dinitro, que por sua vez são maiores que os do picrato.

Foram calculadas ainda as energias de hidratação para os cátions e ânions envolvidos, a fim de se detectar alguma diferença significativa que pudesse auxiliar na explicação destas discrepâncias. De acordo com Smith⁽⁹⁵⁾ a energia de hidratação deve ser dependente da polaridade da espécie, que por sua vez não depende apenas da carga e do raio iônico. Ele sugere, então, que se calcule a energia de hidratação para cátions através da seguinte equação:

$$\Delta H_{\text{hid}}^0 = - 930 (z - 0.2)^2 / r + 1 - (1/2 z) \quad (\text{kJ mol}^{-1}) \quad (\text{eq. 11})$$

No caso de ânions, a expressão se torna:

$$\Delta H_{\text{hid}}^0 = - 700 z^2 / r + 0.3 \quad (\text{kJ mol}^{-1}) \quad (r \text{ em } \text{Å}) \quad (\text{eq. 12})$$

Na tabela seguinte temos os valores das entalpias de hidratação para todas as espécies envolvidas, e os valores citados na literatura, quando encontrados.

Tabela 21: Valores calculados para entalpias de hidratação

| Espécie | ΔH_{hid}^0 calculado (kJ/mol) | ΔH_{hid}^0 literatura (kJ/mol) |
|-----------------|--|---|
| Li ⁺ | -540 | -519 |
| Na ⁺ | -410 | -409 |
| K ⁺ | -320 | -322 |
| Rb ⁺ | -300 | -293 |
| Cs ⁺ | -270 | -264 |
| nitro- | -216, 72 | ----- |
| dinitro- | -205, 88 | ----- |
| trinitro- | -197, 74 | ----- |
| amino- | -219, 44 | ----- |

nitro = 2-nitrofenolato, 3-nitrofenolato e 4-nitrofenolato

dinitro = 2, 4-dinitrofenolato e 2, 5-dinitrofenolato

trinitro = 2, 4, 6-trinitrofenolato

amino = 3-aminofenolato e 4-aminofenolato

Com os valores acima podemos dizer que o termo entálpico não deve ser consideravelmente importante no processo de transferência de espécies através de membranas líquidas hidrofóbicas, uma vez que os compostos com maior entalpia de hidratação tendem a ter menor taxa de transporte. Isto porém não explica nenhum dos comportamentos já observados anteriormente, nem permite se estabelecer uma ordem quanto aos resultados de dinitro e de picrato.

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante este trabalho foi possível concluir que:

- * quando é feito o transporte de potássio através de membranas líquidas hidrofóbicas, utilizando o método BLM com um carregador tipo éter coroa ionizável, só é possível conseguir boa seletividade para uma determinada espécie de interesse se tivermos como fase fonte de íons uma solução equimolar e diluída nesta espécie e nas espécies interferentes;
- * utilizando soluções altamente concentradas em sódio, não é possível notar nenhuma seletividade do ácido 2-sym(dibenzo-19coroa-6-oxi)decanóico para íons potássio; neste caso o que se nota é uma perda de eficiência do transporte de potássio;
- *o método BLM não é recomendado para nenhuma aplicação industrial devido às baixas taxas de transporte inerentes a ele;
- *o método LSM possibilita uma extração mais rápida que a conseguida através do método BLM, porém a estabilidade da emulsão é sempre um ponto crítico do trabalho, exigindo a realização de prolongados estudos preliminares para o controle das quantidades dos componentes e controle de parâmetros como intensidade e tempo de agitação;
- *se for utilizado um éter coroa não ionizável como carregador para potássio, num sistema que emprega o método BLM, a equação de Born não descreve adequadamente o comportamento das taxas de transporte de espécies através da membrana;
- *utilizando ânions isômeros (portanto com mesma carga e mesmo tamanho), a equação de Born prevê que a energia potencial a ser vencida para ocorrer a passagem

de um cátion potássio para dentro da membrana hidrofóbica deve ser igual para todos os isômeros, o que não é observado, indicando que existem outros fatores mais importantes envolvidos;

de um cátion potássio para dentro da membrana hidrofóbica deve ser igual para todos os isômeros, o que não é observado, indicando que existem outros fatores mais importantes envolvidos;

*o tamanho do ânion e sua densidade de carga não são fundamentais para explicar o comportamento das taxas de transporte de espécies catiônicas através de membranas líquidas, conforme podem sugerir alguns artigos^(2, 41);

*exceto para o caso do 2, 5-dinitrofenolato de potássio, o comportamento das demais taxas de transporte pode ser entendido baseando-se nas formas de ressonância dos ânions estudados e, conseqüentemente, no seu maior ou menor grau de acidez;

*no caso do 2, 5-dinitrofenolato de potássio, sua estrutura pode estar causando um tipo diferente de complexação, levando às taxas de transferência de certa forma inesperadas que foram obtidas;

*entre os isômeros, os parâmetros termodinâmicos ligados à solvatação dos compostos não são suficientes para explicar os diferentes comportamentos das taxas de transporte observados;

*são necessários estudos sistemáticos complementares envolvendo outros ânions (como 2, 6-dinitrofenolato e outros, com grupos diferentes ligados ao anel benzênico) para que se possam encontrar mais explicações para alguns fenômenos observados neste trabalho.

6. Bibliografia:

- 1) Araki, T. ; Tsukube, H. ; "Liquid Membranes: Chemical Applications", CRC Press, Boca Raton, 1990.
- 2) Lamb, J. D. ; Christensen, J. J. ; Izatt, R. M. ; *J. Chem. Educ.* **57**, (1980), 227.
- 3) Gorter, E. ; Grendel, F. ; *J. Exp. Med.* , **41**, (1925), 439. (citado em (1))
- 4) Danielli, J. F. ; Davson, H. ; *J. Cell. Comp. Physiol.* , **5**, (1935), 495. (citado em (1))
- 5) Singer, S. J. ; Nicolson, G. L. ; *Science*, **175**, (1972), 722. (citado em (1))
- 6) Devaux, P. ; Mc. Connell, H. H. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **94**, (1972), 4475.
- 7) Träuble, H. ; Teubner, M. ; Wooley, P. ; Eibl, H. ; *Biophys. Chem.* , **4**, (1976), 319. (citado em (1))
- 8) Kornberg, R. D. ; McConnell, H. M. ; *Biochemistry*, **10**, (1971), 1111. (citado em (1))
- 9) Läger, P. ; in "Membranes et Communication Intercellulaire", Les Houches, Session XXXIII, North-Holland Publ. Co. , 1981.
- 10) Noble, R. D. ; *Sep. Sci. Tech.* **22**, (1987), 731.
- 11) Berger, J. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **73**, (1951), 5295.
- 12) Hilgenfeld, R. ; Saenger, W. ; *Top. Curr. Chem.* **101**, (1982), 3-75.
- 13) Agtarap, A. ; Chamberlin, J. W. ; Pinkerton, M. ; Steinrauf, L. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **89**, (1967), 5373. (citado em (1))
- 14) Duax, W. L. ; Smith, G. D. ; Strong, P. D. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **102**, (1980), 6725.

- 15) Izatt, R. M. ; Lamb, J. D. ; Bruening, R. L. ; *Sep. Sci. Tech.* **23**, (1988), 1645.
- 16) Ulbrich, M. ; Marr, R. ; Draxler, J. ; *J. Membr. Sci.* **59**, (1991), 189.
- 17) Kirk- Othmer Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. 15, p119-131 e 900-930.
- 18) Robinson, B. H. ; *Chemistry in Britain* **26** (1990), 342.
- 19) Weber, E. ; Vögtle, F. ; *Top. Curr. Chem.* **98**, (1981).
- 20) Pedersen, C. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **89**, (1967), 7017.
- 21) Mc Dowell, W. J. ; *Sep. Sci. Tech.* **23**, (1988), 1251.
- 22) Pedersen, C. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **89**, (1967), 2498 e *J. Am. Chem. Soc.* **92**, (1970), 386 e 391.
- 23) Paugam, M. -F. ; Smith, B. D. ; *Tetrahedron Lett.* **34**, (1993), 3723-3726.
- 24) Behr, J. -P. ; Lehn, J. -M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **95**, (1973), 6108.
- 25) Newcomb, M. ; Hegelson, R. C. ; Cram, D. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **96**, (1974), 7367.
- 26) Shimbo, T. ; Nishimura, K. ; Yamaguchi, T. ; Sugiura, M. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986), 349-351.
- 27) Sverker Högberg, A. G. ; *J. Org. Chem.* **45**, (1980) 4498.
- 28) Sverker Högberg, A. G. ; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980) 6046.
- 29) Aoyama, Y. ; Tanaka, Y. ; Toi, H. ; Ogoshi, H. ; *J. Am. Chem. Soc.* **110**, (1988) 634.
- 30) Harada, A. ; Takahashi, S. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 527.
- 31) Armstrong, D. W. ; Jin, H. L. ; *Anal. Chem.* **59**, (1987) 2237.
- 32) Tsukube, H. ; Takagi, K. ; Higashiyama, T. ; Iwachido, T. ; Hayama, N. ; *Chem. Lett.* (1986) 1079.
- 33) Lonsdale, H. K. ; *J. Membr. Sci.* **10**, (1982) 81-181.
- 34) Li, N. N. ; *AICHE J.* **17**, (1971) 459.
- 35) James, A. T. ; Martin, A. J. P. ; *Analyst* **77**, (1952) 915.

- 36)Ward, W. J. ; Robb, W. L. ; *Science* **156**, (1967) 1481.
- 37)Sunamoto, J. ; Iwamoto, K. ; Mohri, Y. ; Kominato, T. ; *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982) 5502.
- 38)Cussler, E. L. ; *AICHE J.* **17**, (1971) 1300. (citado em (1))
- 39)Strathmann, H. ; *J. Membr. Sci.* **9**, (1981) 121.
- 40)Goddard, J. D. ; *J. Phys. Chem.* **89**, (1985) 1825.
- 41)Lamb, J. D. ; Christensen, J. J. ; Izatt, S. R. ; Bedke, K. ; Astin, M. S. ; Izatt, R. M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980) 3399.
- 42)Bartsch, R. A. ; Charewicz, W. A. ; Kang, S. I. ; *J. Membr. Sci.* **17**, (1984) 97-107.
- 43)Noble, R. D. ; Way, J. D. , Eds ; “Liquid Membranes : Theory and Applications”, American Chemical Society, 1987.
- 44)Michaux, G. ; Reisse, J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982) 6895.
- 45)Christensen, J. J. ; Eatough, D. J. ; Izatt, R. M. ; *Chem. Rev.* **74**, (1974), 351.
- 46)Kappenstein, C. ; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1-2, (1974), 89-109.
- 47)Izatt, R. M. ; Terry, R. E. ; Haymore, B. L. ; Hansen, L. D. ; Dalley, N. K. ; Avondet, A. G. ; Christensen, J. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **98**, (1976) 7620-7626.
- 48)Frensdorff, H. K. ; *J. Am. Chem. Soc.* **93**, (1971) 600-606.
- 49)Stryer, L. ; “Biochemistry”, 3 ed., W. H. Freeman and Company, New York, 1988.
- 50)Atkins, P. W. ; “Physical Chemistry”, 4th ed. , Oxford University Press, 1990, 765.
- 51)Reusch, C. F. ; Cussler, E. L. ; *AICHE J.* **19**, (1973), 736-741.
- 52)Lehninger, A. L. ; Nelson, D. L. ; Cox, M. M. ; “Principles of Biochemistry”, 2nd ed. , Worth Publishers, Inc. , New York, 1993.
- 53)Ward, W. J. ; *AICHE J.* **16**, (1970), 405-410.

- 54) Lamb, J. D. ; Christensen, J. J. ; Oscarson, J. L. ; Nielsen, B. L. ; Asay, B. W.; Izatt, R. M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980) 6820.
- 55) Behr, J. P. ; Kirch, M. ; Lehn, J. M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985) 241.
- 56) Lehn, J. M. ; Moradpour, A. ; Behr, J. P. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **97**, (1975), 2532.
- 57) Kobuke, Y. ; Hanji, K. ; Horiguchi, K. ; Asada, M. ; Nakayama, Y. ; Furukawa, J. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **98**, (1976), 7414.
- 58) Ramdani, A. ; Tarrago, G. ; *Tetrahedron* **37**, (1981), 991.
- 59) Fyles, T. M. ; Malik-Diemer, V. A. ; Whithfield, D. M. ; *Can. J. Chem.* **59**, (1981), 1734.
- 60) Maruyama, K. ; Tsukube, H. ; Araki, T. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **104**, (1982), 5197.
- 61) Izatt, R. M ; Dearden, D. V. ; Brown, P. R. ; Bradshaw, J. S. ; Lamb, J. D.; Christensen, J. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **105**, (1983), 1782.
- 62) Izatt, R. M. ; Lamb, J. D. ; Hawkins, R. T. ; Brown, P. R. ; Izatt, S. R. ; Christensen, J. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **105**, (1983), 1785.
- 63) Stolwijk, T. B. ; Sudhölter, J. R. ; Reinhouldt, D. N. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **109**, (1987), 7042.
- 64) Rosenberg, T. ; *Acta, Chem. Scand.* **2**, (1948) 14. (citado em (1))
- 65) Kedem, O. ; Caplan, S. R. ; *Trans. Faraday Soc.* **61**, (1965) 1897.
- 66) Antunes, A. M. ; Volpe, P. L. O. ; *Química Nova*, **18**, (1995) 440.
- 67) Izatt, R. M. ; Bradshaw, J. S. ; Nielsen, S. A. ; Lamb, J. D. ; Christensen, J. J.; *Chem. Rev.* **85**, (1985), 271.
- 68) Izatt, R. M. ; Bruening, R. L. ; Bruening, M. L. ; LindH, G. C. ; Christensen, J. J. ; *Anal Chem.* **61**, (1989) 1140.

- 69)Referências 16 e de 20 a 30 de: Izatt, R. M. ; LindH, G. C. ; Clark, G. A. ; Nakatsuji, Y. ; Bradshaw, J. S. ; Lamb, J. D. ; Christensen, J. J. ; *J. Membr. Sci.* **31**, (1987), 1-13.
- 70) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* V. A8, p. 94, 1991.
- 71)Dietrich, B. ; *J. Chem. Educ.* **62**, (1985) 954.
- 72)Seiler, P. ; Dobler, M. ; Dunitz, J. D. ; *Acta Crystallogr.* B30, (1974) 2744.
- 73)Mallinson, P. R. ; Truter, M. R. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, (1972) 1818.
- 74)Hugher, D. L. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2374.
- 75)Custódio, R. ; comunicação pessoal.
- 76)de Jongh, F. ; Reinhouldt, D. N. ; *Advances in Physical Organic Chemistry* **17** (1981) 279-424.
- 77)Bright, G ; Truter, M. R ; *J. Chem. Soc. B*, (1970), 1544.
- 78)Barros Neto, B. ; Scarminio, I. S. ; Bruns, R. E. ; "Planejamento e Otimização de Experimentos", Ed. Da Unicamp, 1995.
- 79)Yamabe, T. ; Hori, K. ; Akagi, K. ; Fukui, K; *Tetrahedron* **35**, (1979), 1065-1072.
- 80)Hingenfeld, R. ; Saenger, W. ; *Top. Curr. Chem.* **101**, (1982) 3-75.
- 81)Nahir, T. M. ; *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12363.
- 82)Carey, F. A. ; Sundberg, R. J; "Advanced Organic Chemistry", 5th ed. , 1993, Plenum Press, p. 232-239.
- 83)Loh, W. ; Tese de Doutorado, IQ- Unicamp, 1992.
- 84)Gaudio, A. C. ;Takahata, Y. ; *Computers Chem.* **16**, (1982) 277-284.
- 85)Edward, J. T. ; *J. Chem. Educ.* **47**, (1970) 261.
- 86)Christensen, J. J. ;Lamb, J. D. ; Izatt, S. R. ; Starr, S. E. ; Weed, G. C. ; Astin, M. S. ; Stitt, B. D. ; Izatt, R. M. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **100**, (1978), 3219.

- 87) "Handbook of Chemistry and Physics", 70st ed. , 1989-1990, CRC Press, p. D-163 e D-164.
- 88)Fonseca, S. F. ; comunicação pessoal.
- 89)Coelho, F. , comunicação pessoal.
- 90)Prue, J. E. ; *J. Chem. Educ.* **46** (1969) 12-16.
- 91)Timmermans, J. ; "Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds", v. II, p. 181.
- 92)Leader, G. R. ; Gormley, J. F. ; *J. Am. Chem. Soc.* , **73**, (1951), 5731.
- 93)Volpe, P. L. O. ; Tese de Doutorado, IQ- Unicamp, 1978.
- 94)Eigen, M. Z. , *Z. phys. Chem.* **1**, (1954) 176. (citado em (91))
- 95)Smith, D. W. ; *J. Chem. Educ.* **54** (1977) 540-542.

7. Apêndice

Medidas de tensão superficial e interfacial

Utilizamos um tensiômetro Fisher modelo 20, que é essencialmente uma balança de torsão. Este instrumento, entretanto, fornece valores aparentes de tensão superficial ou interfacial (que é obtida quando se utilizam dois líquidos imiscíveis), de modo que é necessário fazer correções dos valores lidos.

O anel de Pt-Ir deve ser mergulhado em um solvente orgânico, em água e em acetona para a limpeza, sendo seco com papel absorvente em seguida. Esta operação deve ser feita antes de fazer a calibração do aparelho e após ter sido feita uma medida.

Para a calibração o anel é pendurado no braço do tensiômetro, que deve estar preso pelo grampo; o grampo é liberado e o indicador de nível é ajustado pela manivela lateral até que esteja exatamente sobre a sua imagem no espelho. A seguir o painel deve ser girado pelo botão existente na parte frontal do tensiômetro a fim de que indique leitura zero. Prende-se novamente o grampo e uma pequena placa de metal (de massa previamente determinada com uma balança analítica) é colocada sobre o anel. O grampo é liberado e o indicador de nível é novamente ajustado através da manivela lateral, até que coincida com sua imagem no espelho. É feita a leitura da tensão aparente, diretamente no painel.

Para a correção da leitura e obtenção do valor real das tensões que se deseja medir, são usadas as relações 1, 2 e 3 abaixo:

$$1) V_{\text{ideal}} = mg / 2 L \quad \text{onde}$$

V_{ideal} = tensão que deve ser obtida ao se colocar sobre o anel uma massa m (dyn cm^{-1})

m = massa da placa de metal (g)

L = comprimento da circunferência do anel (cm)

g = aceleração da gravidade (cm s^{-2})

$$2) f = V_{\text{lido}} / V_{\text{ideal}} \quad \text{onde}$$

V_{lido} = valor lido no painel do tensiômetro

V_{ideal} = valor que deve ser obtido para uma massa m de metal

f = fator de correção de leitura

3)

$$V_{\text{real}} = V_{\text{lido}} * f * [0, 7250 + ((0, 01452 * V_{\text{lido}} / C^2 * (D-d)) + 0, 04534 - 1, 679 * r / R)^{1/2}]$$

onde

(1, 679), (0, 7250), (0, 01452) e (0, 04534) são constantes universais para todos os anéis

C = comprimento da circunferência do anel (dado pelo fabricante)

D e d = densidades das fases inferior e superior, respectivamente

r / R = razão entre os raios do fio de Pt-Ir e do anel (fornecido pelo fabricante)

Um exemplo de cálculo será dado a seguir:

Inicialmente foi encontrado o valor de f , pesando-se uma pequena placa de metal em balança analítica e lendo-se o valor indicado no painel do tensiômetro, conforme o procedimento descrito anteriormente.

$$f = (m \cdot g / 2 \cdot L) / V_{\text{lido}} = (0,6140 \cdot 980 / 2 \cdot 6,015) / 41,372 = 1,209$$

Para a medida da tensão superficial da água, a média de quatro leituras foi 63,275 dyn cm⁻¹. Portanto,

$$(\text{= } 63,275 \cdot 1,209 \cdot [0,7250 + ((0,01452 \cdot 1,209 \cdot 63,275) / (6,015)^2 \cdot (1)^2) + 0,04534 - 1,679 \cdot (0,018558632)]) = 71,66 \text{ dyn cm}^{-1}$$