

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-UNIFAL-MG

**PEDRO LÚCIO BONIFÁCIO**

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E ESTUDOS DAS FORÇAS MOTRIZES DE  
PARTIÇÃO DE ÍONS EM NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS  
EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

ALFENAS/ MG

2020

**PEDRO LÚCIO BONIFÁCIO**

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E ESTUDOS DAS FORÇAS MOTRIZES DE  
PARTIÇÃO DE ÍONS EM NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS  
EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

Defesa de Tese apresentado ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade Federal  
de Alfenas como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Físico-Química  
Orientador: Dr. Luciano Sindra Virtuoso

ALFENAS/ MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Central – Campus Sede

Bonifácio, Pedro Lúcio  
B715e Equilíbrio líquido-líquido e estudos das forças motrizes de partição de  
íons em novos sistemas aquosos bifásicos baseados em líquidos iônicos  
/ Pedro Lúcio Bonifácio – Alfenas, MG, 2021.  
100 f.: il. –

Orientador: Luciano Sindra Virtuoso.  
Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de  
Alfenas, 2020.  
Bibliografia.

1. Físico-Química. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Diagramas de  
fases. 4. Equilíbrio iônico. I. Virtuoso, Luciano Sindra. II. Título.

CDD- 541

Ficha Catalográfica elaborada por Marlom Cesar da Silva  
Bibliotecário-Documentalista CRB6/2735

## FOLHA DE AVALIAÇÃO

**PEDRO LÚCIO BONIFÁCIO**

"EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E ESTUDOS DAS FORÇAS MOTRIZES DE PARTIÇÃO DE ÍONS EM NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS."

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química

Aprovado em: 29/01/2020

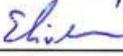
Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso

Assinatura: 

Profa. Dra. Ellen Raphael

Assinatura: 

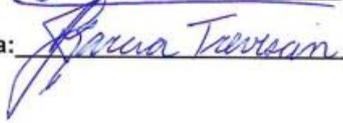
Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Assinatura: 

Prof. Dr. Éderson D'Martin Costa

Assinatura: 

Profa. Dra. Jerusa Simone Garcia Trevisan

Assinatura: 

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas, ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Instituto de Química por oferecer a oportunidade e infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

À todos os meus amigos e colegas de trabalho, com quem compartilho momentos de trabalho e lazer: Cinthia Aguiar, Michelle Silva, Ana Paula Alves, Cristina Mazeu, Marcello Cavalcanti, Ellen Raphael.

Aos demais colegas de Grupo de Pesquisa em Química de Colóides.

Um agradecimento pelos fomentos concedidos pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” (CAPES) e a “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais” (FAPEMIG, Belo Horizonte, Brasil).

Aos meus pais Pedro Bonifácio Filho e Suely Aparecida Cardoso Bonifacio, por me incentivarem sempre desde pequeno e acreditarem que a educação pode transformar uma pessoa.

Aos professores do Instituto de Química, que com todos seus conhecimentos contribuíram fortemente para minha evolução acadêmica.

As técnicas do Instituto de Química que deram apoio e motivação em diversos momentos da pesquisa.

Em especial ao meu orientador Dr. Luciano Sindra Virtuoso pela disponibilidade de orientação a todos os momentos, paciência, confiança, conselhos, motivação e incentivo que contribuíram para realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

## **DEDICATÓRIA**

Em memória de minha querida avó Maria Inês de Souza Bonifácio, que esteve presente em todos os momentos de minha vida escolar desde o começo até a defesa do doutorado...

*“Crê em ti mesmo, age e verá os resultados. Quando te esforças, a vida também se esforça para te ajudar.”*

*Chico Xavier*

## RESUMO

O presente trabalho teve seus objetivos centrados na obtenção e caracterização do comportamento de fases de sistemas aquosos bifásicos (SABs) baseados no líquido iônico [Bmim]BF<sub>4</sub> e nos sais inorgânicos CuSO<sub>4</sub> ou Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. No SAB formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O foram obtidos diagramas de fase nas temperaturas de 283,15; 298,15 e 313,15K. Já para as misturas de [Bmim]BF<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O o comportamento de fases foi estudado nas temperaturas de 273,15; 283,15; 298,15; 308,15 e 318,15K. Em ambos os SABs o efeito da temperatura, composição, cátion e troca iônica na formação desses sistemas foram avaliados. Verificou-se experimentalmente que a temperatura teve um efeito notável na posição dos diagramas de fase para os dois tipos de misturas. De forma geral a diminuição da temperatura promove a segregação de fases, indicando o caráter exotérmico da formação destes SABs. Ainda, mudanças de densidade nos sistemas formados por CuSO<sub>4</sub> levaram à ocorrência de inversão de fase em algumas composições de mistura à 283,15 e 298,15K. Uma escala foi estabelecida para avaliar a capacidade de diferentes cátions de sais de sulfato para induzir a formação de misturas envolvendo [Bmim]BF<sub>4</sub>. Parâmetros termodinâmicos de hidratação foram utilizados em conjunto com dados experimentais de solubilidade de saturação para fazer vários ajustes que parecem mostrar que a entropia de hidratação é a força motriz para o processo de separação. Parâmetros termodinâmicos de transferência dos componentes (cátions, ânions e água) entre as fases, também foram calculados a partir dos dados experimentais e indicaram que a transferência de material da fase inferior para a parte superior não é espontânea e tende a ser menos espontânea com o aumento da CLA (comprimento da linha de amarração). Foi observado experimentalmente que não houve troca significativa de pares iônicos no processo de separação de fases envolvidos nessas misturas estudadas. Adicionalmente, os dados de equilíbrio e as curvas binodais foram ajustados a uma expressão não linear empírica (equação de Merchuk) e o efeito de *salting out* foi explorado usando uma equação do tipo Setschenow.

Palavras chaves: sistemas aquosos bifásicos; equilíbrio líquido-líquido; diagramas de fases; líquido iônico, equilíbrio iônico.

## ABSTRACT

The present work had its objectives centered on obtaining and characterizing the phase behavior of new ATPSs based on the ionic liquid [Bmim]BF<sub>4</sub> and the inorganic salts CuSO<sub>4</sub> or Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In the ATPSs formed by [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, phase diagrams were obtained at temperatures of 283.15, 298.15, and 313.15K. As for the mixtures of [Bmim]BF<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O the phase behavior was studied at temperatures of 283.15, 298.15, 308.15, and 318.15K. In both ATPSs the effect of temperature, composition, cation and ion exchange on the formation of these systems were evaluated. It was experimentally found that the temperature had a remarkable effect on the position of the phase diagrams for the two types of mixtures. In general, the decrease in temperature promotes phase segregation, indicating the exothermic character of the formation of these ATPSs. In the future, changes in density in the systems formed by CuSO<sub>4</sub> led to the occurrence of phase inversion in some blend compositions at 283.15 and 298.15K. A scale was established to evaluate the ability of different cations of sulfate salts to induce the formation of mixtures involving [Bmim]BF<sub>4</sub>. Thermodynamic parameters of hydration were used in conjunction with experimental data of saturation solubility to make several adjustments that seem to show that the entropy of hydration is the driving force for the separation process. Transfer's thermodynamic parameters of the components (cations, anions, and water) between the phases were also calculated from the experimental data and indicated that the transfer of material from the lower phase to the upper part is not spontaneous and tends to be less spontaneous with the increase in TLL. It was observed experimentally that there was no significant exchange of ionic pairs in the phase separation process involved in these mixtures studied. In addition, the equilibrium data and the binodal curves were fitted to an empirical nonlinear expression (Merchuk equation) and the effect of salting-out was explored using a Setschenow equation.

Keywords: aqueous two-phase systems; liquid-liquid equilibrium; phase diagrams; ionic equilibrium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama de fase da água.....	23
Figura 2 -	Estrutura química da molécula de água com seus dois planos espelhados de simetria e um eixo de rotação $C_2$ . O oxigênio mais eletronegativo carrega uma carga negativa parcial e os átomos de hidrogênio carregam cargas positivas parciais.....	24
Figura 3 -	Apresentação esquemática da forma geral de uma Função de Distribuição Radial (FDR) para água líquida .....	28
Figura 4 -	Representação esquemática bidimensional sobre a visão atual da estrutura da água.....	30
Figura 5 -	Representação esquemática do Mecanismo de Grotthus ou salto de prótons.....	31
Figura 6 -	Representação esquemática do papel da água na formação e estabilização de pares iônicos em meio aquoso.....	34
Figura 7 -	Cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.....	39
Figura 8 -	(a) Representação estrutural; (b) representação tridimensional do tipo esferas-bastonetes + modelo de espaço preenchido. (c) Dados do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF <sub>4</sub> ).....	43
Figura 9 -	Retículo cristalino do sulfato de cobre pentaidratado.....	44
Figura 10 -	Estruturas químicas: (a) sulfato de cobre (b) sulfato de lítio (c) Dados do sulfato de cobre pentaidratado (d) Dados do sulfato de lítio monoidratado.....	46
Figura 11 -	Evolução da pesquisa ao longo das últimas 7 décadas sobre a temática dos Sistemas Aquosos Bifásicos. O gráfico foi construído a partir de consulta realizada na base de dados <i>Science Direct</i> com as palavras chaves: “ <i>Aqueous Two Phase System</i> ”.....	50
Figura 12 -	Representação esquemática de um diagrama de fases para um suposto SAB formado por misturas entre os componentes 1 e 2 em meio aquoso, numa dada condição de temperatura e pressão fixa. O mesmo comportamento é mostrado através das representações: (a) em coordenadas retangulares onde o teor de água na mistura é obtido por diferença em relação as demais composições expressas em percentual de fração mássica, e (b) em diagrama ternário.....	53
Figura 13 -	Efeito da temperatura sobre as composições de fases de equilíbrio para os SABs formados por [Bmim]BF <sub>4</sub> (1) + CuSO <sub>4</sub> (2) + H <sub>2</sub> O (3). (●) 283,15, (□) 298,15, e (▲) 313,15 K. (a) Representação em diagrama ternário de curvas binodais.....	64

- Figura 14 - A eletroneutralidade nas fases superiores e inferiores em função do comprimento das linhas de amarração nas diferentes temperaturas. A linha contínua e a linha tracejada representam a eletroneutralidade nas fases. Os símbolos (●), (□) e (▲) foram utilizados para representar esse comportamento em 283,15; 298,15 e 313,15K, respectivamente. No canto direito superior a escala foi ampliada 100 vezes..... 68
- Figura 15 - Variação da energia livre de Gibbs de transferência em função do comprimento da linha de amarração dos SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + CuSO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) nos sistemas estudados..... 72
- Figura 16 - Efeito dos diferentes cátions sobre os sistemas aquosos bifásicos formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais de sulfato + H<sub>2</sub>O a 298,15 K. (■) MnSO<sub>4</sub>; (▼) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (▲) MgSO<sub>4</sub>, (Δ) ZnSO<sub>4</sub>; (○) NiSO<sub>4</sub>; (◄) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (∇) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; e (□) CuSO<sub>4</sub> presente trabalho..... 73
- Figura 17 - Relação entre os cátions e parâmetros energéticos. (a)  $\Delta_{\text{hyd}}G$ , (b)  $\Delta_{\text{hyd}}H$ , (c)  $T\Delta_{\text{hyd}}S$  e (d)  $V_m^o$ ..... 74
- Figura 18 - Efeito do cátion em sistemas aquosos bifásicos com CLA $\approx$ 62 formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais de sulfato (MnSO<sub>4</sub> ou Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou MgSO<sub>4</sub> ou ZnSO<sub>4</sub> ou CuSO<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub>O a temperatura de 298,15 K..... 77
- Figura 19 - Efeito da temperatura no equilíbrio de fases formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. (a) Curvas binodais para o equilíbrio nas temperaturas de 283,15; 288,15; 298,15; 308,15 e 318,15K para o SAB formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. (b) Representação da inversão de fases dos 3 primeiros pontos da LA na temperatura de 288,15 K..... 84
- Figura 20 - Variação da energia livre de Gibbs de transferência em função do comprimento da linha de amarração para sistemas formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3)..... 88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físicas de alguns dos solventes mais utilizados.....	26
Tabela 2 -	Exemplos de alguns SABLIS suas aplicações.....	49
Tabela 3 -	Reagentes químicos, pureza, quantidade de água, método de análise para o experimento .....	60
Tabela 4 -	Dados de equilíbrio para o SAB formado por [Bmim]BF <sub>4</sub> (1) + CuSO <sub>4</sub> (2) + H <sub>2</sub> O (3) nas temperaturas de (283,15, 298,15, e 313,15) K e à pressão atmosférica $\approx 94$ kPa.....	65
Tabela 5 -	Dados das binodais [Bmim]BF <sub>4</sub> (1) + CuSO <sub>4</sub> (2) + H <sub>2</sub> O (3) nas temperaturas de (283,15, 298,15, e 313,15) K e à pressão atmosférica ( $a \approx 94$ kPa).....	67
Tabela 6 -	Razão de distribuição( $D_i$ ) dos constituintes entre as fases de SAB formados por [Bmim]BF <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + água a diferentes temperaturas....	74
Tabela 7 -	Os valores experimentais de energias livres de Gibbs, entalpia, entropia e volume molar parcial de hidratação para alguns cátions mono e bivalentes.....	78
Tabela 8 -	Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear ( $R^2$ ) para as linhas de amarração para os SAB formados por [Bmim]BF <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O em (283,15; 298,15 e 313,15) K.....	79
Tabela 9 -	Valores dos parâmetros de equações (8) e (9), para o SAB formado por [Bmim]BF <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O nas temperaturas de 283,15; 298,15 e 313,15K.....	80
Tabela 10 -	Dados de equilíbrio [Bmim]BF <sub>4</sub> (1) + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) + H <sub>2</sub> O (3) em sistemas com T = (278,15; 283,15; 298,15; 308,15 e 318,15)K e pressão atmosférica de ( $\approx 94$ kPa).....	82
Tabela 11 -	Dados dabinodal para o sistema [Bmim]BF <sub>4</sub> (1) + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) + H <sub>2</sub> O (3) na T = (283,15; 298,15; 308,15 e 318,15)K na pressão atmosférica de ( $\approx 94$ kPa).....	83
Tabela 12 -	Razão de distribuição ( $D_i$ ) dos constituintes entre as fases de SABs formados por [Bmim]BF <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + água a diferentes temperaturas....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATPS	- do inglês: Aqueous Two-Phase System
API	- do inglês: Active Pharmaceutical Ingredients
CLA	- Comprimento da linha de amarração
$D_i$	- Razão de distribuição de um componente
ELL	- Equilíbrio líquido-líquido
ELLS	- Equilíbrio Líquido-Líquido-Sólido
FDR	- Função de distribuição radial
ILA	- Inclinação da Linha de Amarração
$K_p$	- Coeficiente de partição
$K_s$	- Coeficiente de <i>salting out</i>
LI	- Líquido Iônico
LIM	- Líquido Iônico Magnético
PVA	- Polivinil álcool
PEG	- Polietilenoglicol
SAB	- Sistema aquoso bifásico
SABLI	- Sistema aquoso bifásico formado por líquido iônico
SABLIM	- Sistema aquoso bifásico formado por líquido iônico magnético
$100w_i$	- Porcentagem mássica do componente 'i'
TLL	- do inglês: Tie Line Lengths
TGA	- do inglês: Thermogravimetric analysis
VOCs	- Volatily Organic Compounds
$\Delta_{sol}G$	- Energia livre de Gibbs total da solução
$\Delta_{hid}G$	- Variação da energia livre de Gibbs de hidratação
$\Delta_{hid}H$	- Variação da entalpia de hidratação
$\Delta_{tr}S$	- Variação da entropia de hidratação
$V_{hid}$	- Volume parcial molar de hidratação
$\Delta_{tr}G^o$	- Variação da energia livre de Gibbs de transferência padrão
TGA	- do inglês: Thermogravimetric analysis
VOCs	- Volatily Organic Compounds
$\Delta_{sol}G$	- Energia livre de Gibbs total da solução

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>19</b>
2.1	A importância da água num contexto global.....	20
2.2	A Estrutura da água líquida.....	22
2.3	Água como solvente.....	32
2.4	Líquidos iônicos.....	38
2.5	Sais de sulfato.....	43
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>46</b>
3.1	Definição de Sistemas Aquosos Bifásicos.....	46
3.2	Histórico dos Sistemas Aquosos Bifásicos.....	47
3.3	Caracterização do equilíbrio de fases em SABs.....	50
3.4	Termodinâmica aplicada aos SABs .....	55
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>60</b>
5.1	Materiais.....	60
5.2	Parte experimental – Construção das curvas binodais.....	60
5.3	Determinação das Linhas de Amarração.....	61
5.4	Construção dos diagramas de fase.....	61
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>63</b>
6.1	Diagramas de fase e de equilíbrio líquido-líquido do SAB: $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4$ .....	63
6.2	Efeito do Cátion.....	72
6.3	Coefficientes de Salting out.....	78
6.4	Ajuste da curva binodal.....	79
6.5	Efeito da temperatura para os SAB formados por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{água}$ .....	81
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Processos de extração, purificação e pré-concentração de materiais em fases líquidas são muito presentes no nosso cotidiano seja em unidades de tratamento de efluentes urbanos, em laboratórios especializados e, principalmente, são largamente empregados em diferentes indústrias, como a química, petroquímica, farmacêutica, cosmética, cerâmica, papel e celulose, alimentícia entre outras, seja na purificação de diversos tipos de matérias-primas, na separação de produtos de reação, ou ainda, nos sistemas de tratamento de resíduos e/ou efluentes industriais.<sup>1</sup>

No âmbito industrial, a utilização de solventes com elevada toxicidade, voláteis e inflamáveis em processos de separação frequentemente é motivo de preocupação pelo impacto que causa ao ambiente e à saúde humana.<sup>2</sup> Nesse sentido, a busca por tecnologias de separação mais limpas, que possam ser utilizadas tanto nas atividades industriais e de outros setores, tem recebido atenção já há algumas décadas. Em especial, a partir dos ideais revolucionários relacionados à ciência da chamada Química Verde (*Green Chemistry*), introduzida nos Estados Unidos na década de 1980, que colocava em perspectiva a necessidade de uma crescente atenção aos problemas de poluição química e esgotamento de recursos, houve um expressivo aumento de pesquisas no desenvolvimento de tecnologias menos agressivas ao ambiente.<sup>3</sup>

Dentre os inúmeros problemas relacionados à atividade química, merece destaque o impacto causado pelos resíduos de solventes orgânicos voláteis (VOCs – do inglês, *Volatility Organic Compounds*).<sup>4</sup> Inúmeros acidentes ambientais e à saúde humana já foram relatados devido a toxicidade e periculosidade desses solventes.

Na tentativa de resolver ou minimizar problemas relacionados ao uso de solventes tóxicos e inflamáveis em processos de separação, pesquisadores têm se dedicado ao estudo de solventes alternativos, comumente chamados de “solventes verdes”, que possam ser usados em substituição aos solventes orgânicos convencionais. Nesse sentido, novos meios reacionais e/ou extrativos têm sido relatados e incluem o uso de solventes puros ou em combinação binária ou ternária como: água, misturas de água + polímeros, água + surfactantes, fluidos supercríticos (H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos perfluorados e líquidos iônicos, além de diferentes combinações desses materiais. Aqui é preciso destacar que a utilização dos chamados solventes verdes em substituição aos solventes tradicionais não é uma tarefa simples, pois a mudança geralmente tem fortes implicações no resultado final do processo. Nesse sentido, é preciso desenvolver todo um processo baseado na utilização do solvente verde que permita recuperar em qualidade

e quantidade o produto final pretendido e ainda, que seja economicamente viável quando comparado ao método tradicional mais poluente que se pretende substituir.

Particularmente, processos de separação baseados no uso de Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) têm sido empregados com sucesso na extração, purificação e pré-concentração de uma grande variedade de analitos dentro da perspectiva da Química Verde. Os SABs são geralmente obtidos pela mistura de dois componentes de baixa toxicidade e que apresentam algum grau de incompatibilidade entre eles quando colocados em contato num meio aquoso sobre determinadas condições de temperatura, pressão e composição de mistura controladas.<sup>5</sup> A separação de fases nos SABs envolve um complexo equilíbrio líquido-líquido que é ditado predominantemente por aspectos relacionados aos efeitos entrópicos e entálpicos de hidratação dos diferentes componentes formadores do sistema sob determinadas condições de controle. De fato, embora seja relativamente simples obter um SAB, o controle de sua aplicação como técnica de extração, purificação e pré-concentração de analitos depende de um complexo entendimento do comportamento do SAB e de sua interação com o analito tanto em nível macroscópico quanto molecular. O nível de controle requerido para a implementação de novos métodos de separação usando tais sistemas em substituição aos tradicionais solventes orgânicos requer muito esforço científico. Isto porque existe uma gama de diferentes tipos de SABs formados por combinações em meio aquoso de diferentes componentes como: 2 polímeros, polímero + sal, polímero + surfactante, polímero + líquido iônico, líquido iônico + sal, entre outros. As naturezas distintas dos componentes formadores permitem uma miríade de combinações que resultam em SABs com diferentes características físico-químicas que se mostram mais ou menos apropriados para diferentes aplicações de separação.<sup>6</sup>

Em particular, os SABs contendo líquido iônico como um dos seus componentes formadores são relativamente recentes (a primeira menção a esse tipo de sistema ocorreu em 2003)<sup>7</sup> e, portanto, ainda necessitam de maior esforço científico para o entendimento do seu comportamento. Os líquidos iônicos por si só são considerados solventes verdes por apresentarem características como: baixa pressão de vapor, reduzida toxicidade se comparados à solventes orgânicos tradicionais, não inflamáveis, bastante estáveis sobre larga faixa de temperatura, capazes de solubilizar diferentes compostos (orgânicos e inorgânicos; pequenas moléculas e macromoléculas), pode ser facilmente reciclado e ainda, pode-se, através do design inteligente obtido pela combinação de diferentes cátions e ânions cuidadosamente escolhidos, obter um líquido iônico com determinadas características desejáveis.<sup>8</sup> Estima-se a possibilidade de cerca de 1 trilhão de diferentes combinações possíveis entre ânions e cátions que levem à obtenção de diferentes líquidos iônicos. Por tudo isso líquidos iônicos têm proporcionado uma

revolução nas tecnologias de separação que o empregam e isso não é diferente para a área de sistemas aquosos bifásicos.

Os SABs baseados em líquidos iônicos (SABLI) são obtidos por uso de líquidos iônicos hidrofílicos e estáveis em meio aquoso contendo algum outro componente que apresente algum grau de incompatibilidade de solubilidade com este primeiro. Basicamente na literatura são relatados dois tipos de combinações que levam à formação de sistemas bifásicos: líquido iônico + sal inorgânico ou orgânico + água e ainda líquido iônico + polímero + água. No primeiro ocorre um intrincado equilíbrio iônico juntamente com o equilíbrio líquido-líquido estabelecido com possibilidade de troca entre os pares iônicos originais através das fases. No segundo caso, a presença do polímero, uma molécula de dimensões muito superior ao tamanho dos demais componentes, juntamente com os eletrólitos (gerados pela dissociação do líquido iônico) ao longo do equilíbrio líquido-líquido contribuem para a complexidade do sistema. Ainda são limitados os modelos que descrevem o comportamento de fase dos dois tipos de SABs baseados em líquidos iônicos citados.<sup>9</sup> Desde as primeiras publicações envolvendo a descrição do comportamento de fases envolvidos em diferentes tipos de SABLIs e suas aplicações em processos de partição de uma miríade de substâncias com interesse comercial ocorridas na década passada até o presente momento, pouco espaço tem sido dedicado ao entendimento dos aspectos interacionais entre os íons em meio aquoso que dita o equilíbrio líquido-líquido e portanto, todo o comportamento de fases. De fato, esta é uma questão que envolve enorme dificuldade a começar pelo fato de que a água é um solvente bastante complexo, altamente estruturado e que apresenta uma variedade de propriedades anômalas. A descrição do comportamento de mistura de um único sal em meio aquoso como função da composição da mistura, temperatura e pressão, já corresponde à um enorme desafio tanto sobre o ponto de vista macroscópico quanto das interações nos micros sistemas relacionados. Modelos teóricos para íons em solução apenas conseguem prever comportamento de fase em regiões de grande diluição. O aumento da concentração de íons impõe significativas alterações no comportamento macroscópico da mistura. Nesse sentido, algumas perguntas que se encontram em aberto neste campo de pesquisa são: “Como os componentes iônicos afetam a estrutura do solvente líquido?” “Como a ação local na estrutura da solvente pode levar ao fenômeno de separação de fase?” “Sob o ponto de vista macroscópico, quais as forças motrizes para o processo de formação dos SABLIs?” “Como o comportamento macroscópico observado experimentalmente correlaciona-se com os arranjos nos microestados desses sistemas?” E as perguntas não param por aí, pois cada uma dessas perguntas é ainda válida mesmo para os mais antigos SABs conhecidos e também aqueles mais bem estudados. Por fim, considerando-se que nos SABLIs, objetos de interesse no presente estudo, são formados a partir da mistura de 2 sais em meio aquoso, sendo

um deles o líquido iônico, que apresentam características físico-químicas bastante distintas entre si, fica evidente a complexidade envolvida no presente trabalho que é a de tentar descrever e modelar os intrincados equilíbrios líquido-líquido observados nas diferentes condições de controle estabelecidas experimentalmente. De forma mais específica, esta tese trata o estudo do equilíbrio de fases envolvido nos SABLIs formados pelo líquido iônico hidrofílico [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais sulfatos (Cu<sup>2+</sup> ou Li<sup>+</sup>) + água em diferentes condições de controle de temperatura e composição sob pressão fixa. O formalismo usado no presente trabalho é fundamentalmente termodinâmico, contudo, aspectos interacionais envolvidos nos microestados desse sistema também serão explorados nesta primeira etapa aqui apresentada. O trabalho também propõe ampliar o entendimento sobre o comportamento de fase desses SABLIs comparando-se os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com o de outros sistemas similares, buscando-se assim estabelecer modelos mais gerais de predição de comportamento de misturas desse tipo.

Este texto está dividido em seções que se inicia pela presente introdução, seguida de uma seção onde são abordados, numa perspectiva do estado da arte e de fundamentação teórica, aspectos gerais dos solventes verdes (água e líquido iônico) utilizados no presente trabalho. Essa abordagem também coloca em destaque aspectos sobre processos de solvatação de íons em meio aquoso, os desafios atuais no entendimento e controle dos fenômenos envolvidos sob o ponto de vista molecular e macroscópico (termodinâmico). O texto segue apresentando uma ampla revisão bibliográfica sobre Sistemas Aquosos Bifásicos com destaque para os SABLs baseados em líquidos iônicos (SABLIs). A partir desse ponto, os objetivos e metodologias relacionados ao trabalho experimental desenvolvido. Os resultados e discussões são mostrados na forma em que foram organizados para submissão em revistas especializadas na área. Por fim, as conclusões e perspectivas desse trabalho.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

Nesta seção importantes informações sobre os componentes formadores dos SABLIs investigados no presente trabalho são abordadas numa perspectiva das suas respectivas características e complexidades enquanto componentes puros e, na sequência, do comportamento que apresentam em misturas. O enfoque central desta fundamentação teórica está voltado para as características e fenômenos envolvidos na fase aquosa líquida. Aspectos sobre solvatação de íons em meio aquoso são abordados sobre o ponto de vista molecular (microscópico) e termodinâmico (macroscópico). Toda esta seção tem por objetivo destacar os avanços científicos no entendimento de soluções eletrolíticas bem como salientar as diversas questões ainda em aberto que impulsionam pesquisas atuais nesta área do conhecimento.

Salienta-se ainda que, na perspectiva da presente fundamentação teórica, é reconhecido que o formalismo básico que possibilita o estudo dos fluidos está perfeitamente estabelecido já há muitos anos e não há pretensão em desenvolver aqui nenhum novo conceito ou método. Em outras palavras reconhece-se que a Mecânica, seja Clássica ou Quântica, bem como a Termodinâmica, proporcionam um conjunto de modelos teóricos e de ferramental físico-matemático necessários e suficientes para a descrição das propriedades dos fluidos em geral. As equações do movimento da Mecânica, a nível microscópico, e os princípios da Termodinâmica, a nível macroscópico, estão solidamente fundamentados e referendados pela evidencia experimental, e, portanto, as análises teóricas dos fluidos são mais uma questão de métodos do que de conceitos. Várias informações aqui apresentadas sobre o comportamento dinâmico e termodinâmico da água líquida, ou ainda, de misturas iônicas envolvendo água como solvente advêm de estudos fundamentados na dinâmica molecular de fluidos, na utilização de diferentes técnicas espectroscópicas como no infravermelho, espalhamento Raman, RMN, entre outras, e também de uma variedade de técnicas e métodos próprios da termodinâmica. Destaca-se, por fim, que a complexidade inerente aos fluidos condensados é tal que não é incomum que a interpretação de resultados obtidos por diferentes técnicas para um mesmo sistema apresente informações conflitantes que levam, por vezes, a proposições de modelos incompatíveis entre si. Isso é recorrente para o estado atual do conhecimento sobre o comportamento da água líquida o que demonstra que ainda há muitas questões em aberto sobre o comportamento desse fluido. Contudo, de forma geral é possível perceber também que existe uma contínua convergência sobre a visão global dos modelos que buscam descrever as características e a fenomenologia relacionadas aos comportamentos anômalos apresentados por fluidos como água pura e suas misturas tanto na abordagem do macro quanto do microestado.

## 2.1 Importância da água no contexto global

A água está, indiscutivelmente, entre as moléculas mais importantes do nosso planeta. Ela atua modelando grande parte do mundo sob diferentes escalas, desde o relevo no nosso planeta onde enormes paisagens são moldadas por gelo, neve e chuva, quanto nas células e nos tecidos onde são determinantes em garantir a ocorrência de inúmeros processos vitais nas plantas e animais.

Sob o ponto de vista global é fácil perceber a enorme importância da água, basta para isso lembrar que nosso planeta é coberto em quase três quartos da sua superfície por oceanos que desempenham um papel fundamental no chamado ciclo hidrológico— o processo pelo qual a água é continuamente transferida do oceano para as nuvens, para os continentes e de volta para o oceano.<sup>10</sup> Aqui novamente, características peculiares e intrínsecas da água como a elevada capacidade calorífica fazem do oceano o principal regulador do clima,<sup>11</sup> temática que desperta o interesse e preocupação da humanidade nesses tempos em que se discute a extensão das mudanças climáticas devido à ação antrópica.<sup>12</sup> A grande maioria da água líquida está localizada nos oceanos, que concentram aproximadamente 97% do total, as calotas polares e glaciais armazenam 1,74% na forma de gelo, restando então apenas 1% de água doce, sendo estimado que somente 0,02% do total desta é de fácil acesso e/ou adequada para o consumo humano.<sup>13</sup>

Já na perspectiva microscópica, a água é largamente reconhecida pelos cientistas como uma substância fundamental para a manutenção da vida no planeta, desde organismos aquáticos à terrestres, participando ativamente de diversos processos reacionais. Nas biomoléculas, por exemplo, a água tem um papel fundamental para execução de suas funções biológicas sendo que na maioria das vezes todos os aspectos de estrutura e funcionamento das células são adaptados às propriedades físicas e químicas da água. Contudo, é preciso ressaltar que saber exatamente como são esses mecanismos, qual é o exato papel da água e até que ponto essa molécula é “insubstituível” nesses processos são, atualmente, relevantes questões científicas que desafiam pesquisadores no mundo inteiro em diversas áreas como àquelas que exploram a existência de formas de vidas diferentes daquelas que conhecemos ou, em especial, devido aos interesses do presente trabalho, àquelas que exploram o uso de ambientes aquosos em substituição aos ambientes orgânicos em processos industriais na perspectiva da Química Verde.<sup>14-16</sup>

A despeito de toda essa relevância sobre o papel da água destacada até aqui não deixa de ser paradoxal o fato de que em diversas situações de investigação científica o papel da água seja diminuído ou mesmo negligenciado. Talvez em parte isso possa ser explicado pela

complexidade que envolve essa substância, visto que ainda é um desafio nos dias de hoje compreender o comportamento de fase da água, em diferentes condições de controle, correlacionando modelos teóricos para o macro e o microestado desse sistema, em particular para a fase líquida. De fato, a água líquida como a conhecemos no seu uso cotidiano é tão comum que muitas vezes a consideramos um líquido "típico". Na realidade, a água líquida, mesmo à pressão ambiente, é mais atípica que qualquer outro líquido, comportando-se como um material bastante diferente dentro de faixas relativamente estreitas de temperaturas. Essa tipificação incorreta da água como um líquido "comum", mesmo embora reconhecendo que a água líquida possua algumas propriedades físicas e químicas incomuns e importantes para os processos vitais ainda levam cientistas nos dias atuais negligenciarem a importância da água como um componente ativo da célula. Isto pode ser percebido quando reduzem o papel da água como sendo, essencialmente, à de um meio (pano de fundo) sobre o qual os componentes moleculares da vida são organizados.<sup>17</sup>

Finalmente, é preciso destacara enorme importância da água nos processos industriais e urbanos. De forma geral, nestes dois contextos, é muito comum encontrar situações onde reações químicas são conduzidas em meio aquoso (ou estão em suspensão neste meio), como em processos de tratamento de água para consumo humano ou uso industrial. Na indústria água é um insumo importante para dissolver e extrair substâncias, para lavar equipamentos e espaços de trabalho ou ainda, como no caso da indústria de bebidas, participa como componente majoritário do próprio produto final. Processos como mineração, polimerização química, branqueamento de celulose, fabricação de papel, produção têxtil, tingimento, impressão e resfriamento de usinas usam grandes quantidades de água.

De fato, em todas as situações de contexto global descritas acima se faz cada vez mais necessário, sob o ponto de vista do desenvolvimento científico/tecnológico e até mesmo de sobrevivência humana, a compreensão do comportamento físico-químico da água como substância. Essa compreensão poderá propiciar melhor controle sobre processos conduzidos em meio aquoso e o desenvolvimento de modelos cada vez mais confiáveis que permitam o entendimento de fenômenos em micro e macro escala envolvendo a água. Essa compreensão também importa no escopo do presente trabalho pois, o componente principal dos chamados sistemas aquosos bifásicos (SABs) é a água.

## 2.2 A Estrutura da Água líquida

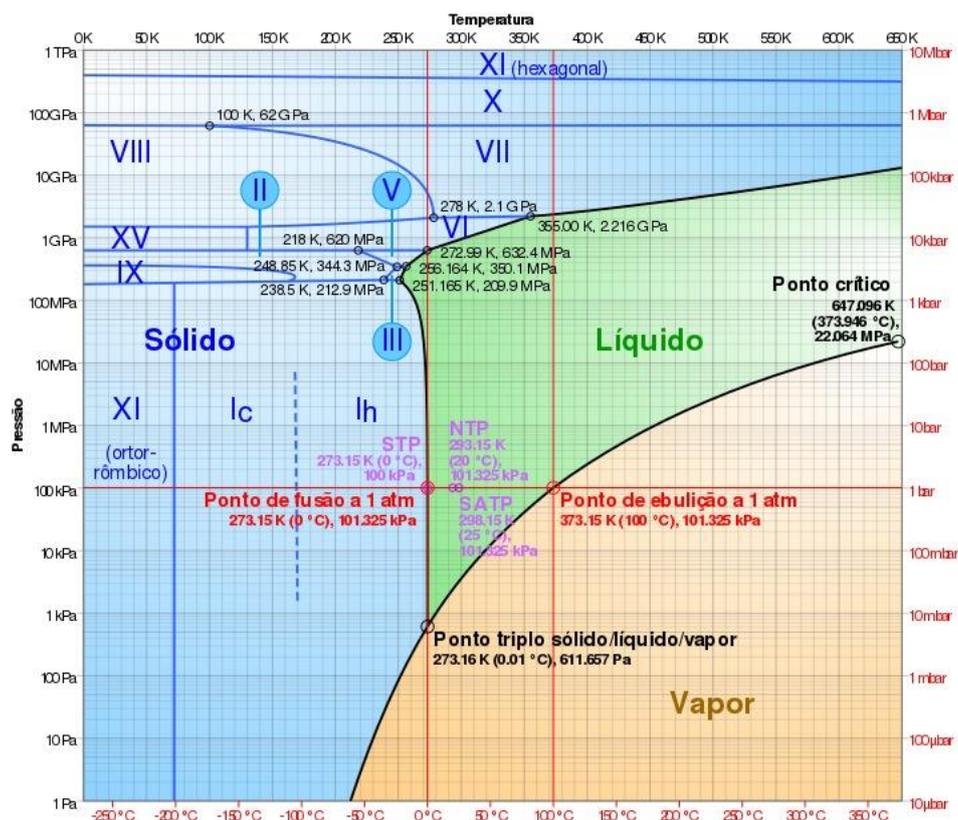
A descrição do comportamento dinâmico e termodinâmico de fluidos condensados constitui um importante e difícil problema na atualidade que tem o potencial de impactar o desenvolvimento científico e tecnológico em inúmeras áreas do conhecimento. Tradicionalmente, o estado da matéria o qual tem como característica, no âmbito microscópico, uma ordem configuracional de curto alcance é definido como líquido. Os líquidos representam o caso intermediário, em que a energia cinética e potencial das partículas apresentam magnitudes similares e esta característica introduz uma certa ordem de curto alcance que é diluída à medida que são consideradas distâncias interatômicas maiores. Portanto, os líquidos apresentam certo grau de estrutura local em nível molecular que, propagadas ao longo de todo o volume do fluido, ditam o comportamento físico-químico do macroestado. Em particular, a água líquida apresenta um elevado grau de estruturação quando comparado a outros líquidos. De forma geral, pelas questões levantadas anteriormente, os líquidos são estáveis em uma pequena faixa de temperatura e pressão em comparação com as zonas de estabilidade próprias dos sólidos e gases. Também por este motivo, a descrição teórica do estado líquido é particularmente laboriosa, dada a carência de modelos sensíveis de referência, papel esse que no caso do estado gasoso desempenha o gás ideal e nos sólidos cristalinos o sólido perfeito.

Entre as diversas substâncias líquidas que ocorrem naturalmente nas temperaturas e pressões ambientes a água é sem dúvida a de maior destaque. Primeiramente é preciso destacar que a água não é como os outros líquidos, apresentando uma série de propriedades anômalas (quando comparada com o comportamento geral apresentado por outras substâncias líquidas), mas também não é totalmente diferente.

Sob o ponto de vista macroscópico, podemos afirmar que o que sabemos sobre o comportamento de fase da água pura está expresso no diagrama de fases (Figura 1). O diagrama mostrado na Figura 1 correlaciona várias situações de controle de temperatura e pressão em que a substância água pode coexistir em diversos estados de agregação. Particularmente o estado sólido da água comporta várias fases de agregação como gelo do tipo  $I_c$ ,  $I_h$ , II, III, IV e assim por diante. Já os estados líquido e gasoso da água apresentam apenas uma fase, embora existam evidências teóricas e experimentais de que o estado líquido da água possa comportar mais de uma fase,<sup>18</sup> à exemplo do que ocorre com o hélio líquido.<sup>19</sup> O diagrama de fases da água pura é complexo e difere bastante de outras substâncias com massas molares similares. A água no estado sólido apresenta variado polimorfismo que refletem a diversidade de tipos de estruturas em que as moléculas podem ser empacotadas.<sup>20</sup> Por exemplo, em pressões de magnitude próximas à ambiente pode-se observar na Figura 1<sup>21</sup> que as fases do gelo cúbico ( $I_c$  – do inglês

“ice cubic”) e do gelo hexagonal ( $I_h$  – do inglês “ice hexagonal”) apresentam competição entre as formas de interação molecular que levam a cada um desses tipos de ordenamento. O polimorfismo da água sólida é considerado muito complicado. Algumas dessas formas de gelo são obtidas sob pressões muito elevadas. Nessa situação a água cristaliza como um sólido a temperaturas acima da temperatura normal de fusão ou mesmo de ebulição. O gelo VII, por exemplo, é formado acima de 10 G Pa a 700 K.

Figura 1- Diagrama de fase da água.

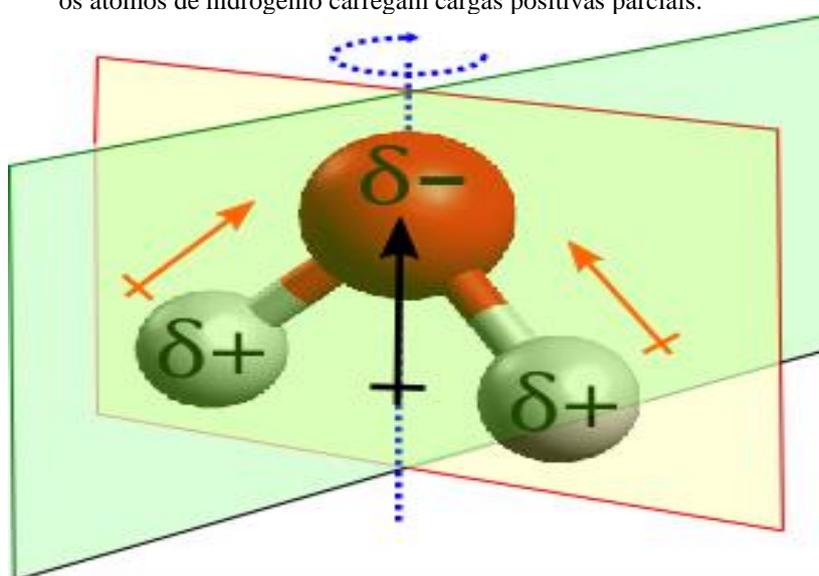


Fonte: Adaptado de SANZ, E.; VEGA, C.<sup>18</sup>

Merece destaque, no contexto do presente trabalho, a região compreendida entre o chamado ponto triplo da água, ou seja, condição na qual 3 fases da água (sólida, líquida e gasosa) coexistem em equilíbrio (localizado à temperatura de 0,01 °C e pressão de 612 Pa) e a do chamado ponto crítico (localizado a temperatura de 373,9 °C e pressão de 22,064 Mpa). O ponto crítico delimita a região superior de existência da fase líquida para além da qual a água existe como um fluido supercrítico enquanto que o ponto triplo estabelece o limite inferior de existência do líquido.<sup>22</sup> Destaca-se que neste intervalo as propriedades da água são fortemente alteradas, ocorrendo mudanças tal como o aumento de sua reatividade química e de sua autodissociação.<sup>23</sup>

Com relação à sua estrutura química, uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) é muito pequena, e seu diâmetro médio de van der Waals (esfera rígida) tem sido relatado como quase idêntico ao do néon, ou seja, com 282 pm. Devido à diferença de eletronegatividade entre oxigênio e o hidrogênio na molécula da água ocorre deslocalização eletrônica em sua estrutura química criando diferentes regiões de distribuição de cargas na molécula (Figura 2). O comprimento médio da ligação O-H é de 0,957 Å e os dois pares de elétrons não ligantes sobre átomo de oxigênio, com hibridização  $\text{sp}^3$ , forçam as ligações covalentes na tríade H-O-H formarem um ângulo de aproximadamente  $104,5^\circ$ .

Figura 2- Estrutura química da molécula de água com seus dois planos espelhados de simetria um eixo de rotação  $\text{C}_2$ . O oxigênio mais eletronegativo carrega uma carga negativa parcial e os átomos de hidrogênio carregam cargas positivas parciais.



Fonte: Do Autor.

Nota: Os momentos de dipolos das ligações O-H (vetores laranjas) e o momento dipolar total da ligação (vetor central em preto) da molécula são apresentados. Os átomos de hidrogênio podem possuir spin nuclear paralelo ou antiparalelo e estão em incessante movimento relativo ao átomo de oxigênio. A diferença em massa do átomo de oxigênio (pesado) para os de hidrogênios (leves) na estrutura é de aproximadamente 16 vezes o que resulta em maior facilidade de rotação da estrutura.

Como destacado na Figura 2, a geometria da molécula de água isolada apresenta elevada polaridade com momento dipolar elétrico permanente de  $6,187 \times 10^{-30}$  C.m ou 1,85 D (unidades de debye). Essa quantidade é o vetor resultante de dois momentos de dipolo relacionados às ligações O-H em ângulo. Contudo, como substância, devido as interações intermoleculares no gelo e na água líquida, o momento dipolar efetivo por molécula aumenta para 3,6 D no gelo e para 2,45 D em água líquida a  $0^\circ\text{C}$  e para 2,37 D a  $83^\circ\text{C}$ .

Portanto é fácil perceber que a substância água possui suas características ditadas não apenas pelas propriedades individuais das suas moléculas como sua geometria e polaridade,

mas também pelas interações que essas moléculas de água fazem entre si propagadas ao longo de toda a extensão do seu volume. Em fases condensadas as características intrínsecas das moléculas de água levam à arranjos tetraedricamente direcionados entre as moléculas no meio. As interações dipolo-dipolo entre as moléculas de água são de natureza eletrostática e recebem a denominação de ligação de hidrogênio.

Segundo a IUPAC<sup>24</sup> a ligação de hidrogênio é definida como uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento molecular X-H no qual X é mais eletronegativo que H e um átomo ou um grupo de átomos na mesma molécula ou em uma molécula diferente, na qual existe evidência de formação de ligação. Nesse sentido, a força de uma ligação de hidrogênio num sistema X—H···Y dependerá tanto da acidez do doador quanto da basicidade do acceptor de prótons. As ligações de hidrogênio mais fortes e mais comuns às quais nos referimos frequentemente no meio acadêmico são aquelas em que átomos mais eletronegativos como N, O, F e Cl estão presentes na estrutura acima como X e/ou Y. Contudo a força de ligação depende da hibridação desses átomos e outras combinações de átomos também são concebíveis. Portanto é comum encontrar na literatura especializada estudos envolvendo ligações de hidrogênio fracas e não convencionais como a de sistemas C—H··· $\pi$ , C—H···n, C—H···O, C—H···X e X—H··· $\pi$ . Todos esses diferentes tipos de ligações de hidrogênio são muito importantes na determinação das conformações de compostos orgânicos e de estruturas biológicas, isto porque apesar de suas forças de adesão serem consideradas mais baixas que as de outras ligações de hidrogênio mais convencionais (1,25 à 16,74 kJ.mol<sup>-1</sup>, de acordo com várias estimativas),<sup>25-27</sup> elas são muito numerosas formando uma extensa rede de interações que acabam por determinar o comportamento macroscópico. Já entre as moléculas de água as ligações de hidrogênio apresentam energias na ordem de 23,3 kJ.mol<sup>-1</sup> a 25 °C<sup>28</sup> e, portanto, são mais fracas que as ligações covalentes O-H,<sup>29</sup> com energias na ordem de 492,2145 kJ.mol<sup>-1</sup>. Uma importante característica das ligações de hidrogênio na água líquida é que elas tendem a ser cooperativas e cada molécula de água pode ligar, em geral, com até outras quatro moléculas próximas. O potencial de ligação de hidrogênio na molécula da água é incomumente anarmônico, levando a um acoplamento intermolecular extenso e um movimento cooperativo de mais longo alcance que o que aparece em outros líquidos.<sup>30</sup>

Cálculos baseados na mecânica quântica para o dímero de água demonstram o aspecto altamente direcional da ligação de hidrogênio. Em simulações de dinâmica molecular realizadas foi demonstrado que rotações moderadas das moléculas de água em torno de seus átomos de oxigênio são de baixo custo energético, desde que o hidrogênio doado permaneça essencialmente no eixo de simetria da ligação de hidrogênio. Torções nos movimentos que movem o hidrogênio doado para fora do eixo de linearidade aumentam significativamente a

energia do dímero diminuindo, portanto, a estabilidade do arranjo. Além disso, as simulações confirmam o caráter cooperativo das ligações de hidrogênio, ou seja, indicam que após a formação de uma primeira ligação de hidrogênio, a distribuição de carga dentro do par de moléculas é alterada de tal maneira que a molécula receptora de hidrogênio se torna potencialmente um doador de hidrogênio ainda melhor do que antes. Em outras palavras, a molécula de água fica mais propensa a formar uma segunda ligação de hidrogênio ainda mais forte devido à existência da primeira.<sup>31</sup> Essa característica faz com que a água líquida apresente uma estrutura local de curto alcance que se estende para além do que geralmente é observado em outros líquidos que não apresentam ligações de hidrogênio. Tudo isso resulta que a água, como substância, apresente uma série de propriedades anômalas, ou seja, por anômalas entendem-se comportamentos bem distintos dos apresentados por outras substâncias. Já foram catalogadas mais de 60 anomalias em suas propriedades físico-químicas.<sup>32</sup> Algumas dessas propriedades estão listadas na Tabela 1 e podem ser comparadas com as de outros solventes típicos.

Tabela 1: Propriedades físicas de alguns dos solventes mais utilizados.

Solvente	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/mL)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Constante Dielétrica ( $\epsilon$ )	Viscosidade (mPa.s)	Momento Dipolo (D)
Água	H <sub>2</sub> O	18,015	0,997	0	100	80,1	9,6	1,85
Amonia	NH <sub>3</sub>	17,031	0,696	-77,73	-33,33	16,6	2,7	1,47
Acido Sulfurico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	1,831	10,7	337	101	260	2,7
Hidrazina	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	32,05	1,004	1,6	113,5	51,7	9,8	1,9
Sulfeto de Hidrogênio	H <sub>2</sub> S	34,02	1,393	-85,5	-59,6	5,9	4,3	0,98
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	0,793	-94	65	354	5,9	1,6
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,06	0,789	-114,3	-114,3	27	1,2	1,69

Fonte: Adaptado de RAMPELOTTO, P. H.<sup>14</sup>

As propriedades macroscópicas da água líquida mostradas na Tabela 1 variam sensivelmente em função da temperatura. Por exemplo, no intervalo de 273 à 373K, à medida que a temperatura aumenta é possível verificar mudanças significativas em maior ou menor grau em todas as propriedades relacionadas na Tabela 1. A constante dielétrica, por exemplo, tem seu valor reduzido à 373 K em torno de 36,8% do valor verificado à 273K. Essa propriedade interessa particularmente no presente trabalho em que se avalia os efeitos térmicos no comportamento de fase dos SABLIs. A constante dielétrica indica quanta energia eletrostática pode ser armazenada por unidade de volume de uma dada substância quando uma tensão de 1 volt é aplicada. Em outras palavras, ela informa sobre a capacidade que uma determinada

substância tem de manter cargas distintas separadas. Todas as propriedades anômalas da água resultam, de alguma maneira, da capacidade das moléculas de água se envolverem numa intrincada rede de ligações de hidrogênio. Nesse sentido, muitos esforços têm sido dedicados a buscar entender o comportamento desta rede de interações e como perturbações nesta rede afetam as propriedades do macroestado.<sup>33</sup>

Na perspectiva molecular, ainda existem muitas questões em aberto sobre o comportamento da rede de ligações de hidrogênio da água. De forma geral sabemos que as distâncias  $H \cdots X$  numa ligação de hidrogênio são menores que as distâncias envolvidas em interações de van der Waals, mas maiores que o comprimento das ligações covalentes ou das separações de pares iônicos. Embora as ligações de hidrogênio sejam diferentes das interações de dispersão de van der Waals essa diferença nem sempre é clara. De fato, ainda hoje, não entendemos perfeitamente sobre como a intrincada rede de interações intermoleculares na água afeta as propriedades dessa substância e suas características como solvente. De outro modo, o próprio quadro conhecido atualmente para a ligação de hidrogênio na água líquida, seja no interior ou na superfície do líquido, é fortemente influenciado pelo que se sabe sobre a estrutura do gelo  $I_h$  (hexagonal).<sup>30</sup> Nesse sentido, a visão mais recente consiste em tratar o gelo como uma coleção de átomos de oxigênio de quatro coordenadas com um grau de desordem que leva à polarização da célula unitária tetraédrica. Contudo, para a água líquida não foi possível conceber ainda um modelo com o mesmo grau de simplicidade que permite avaliar de maneira inequívoca sua estrutura local.

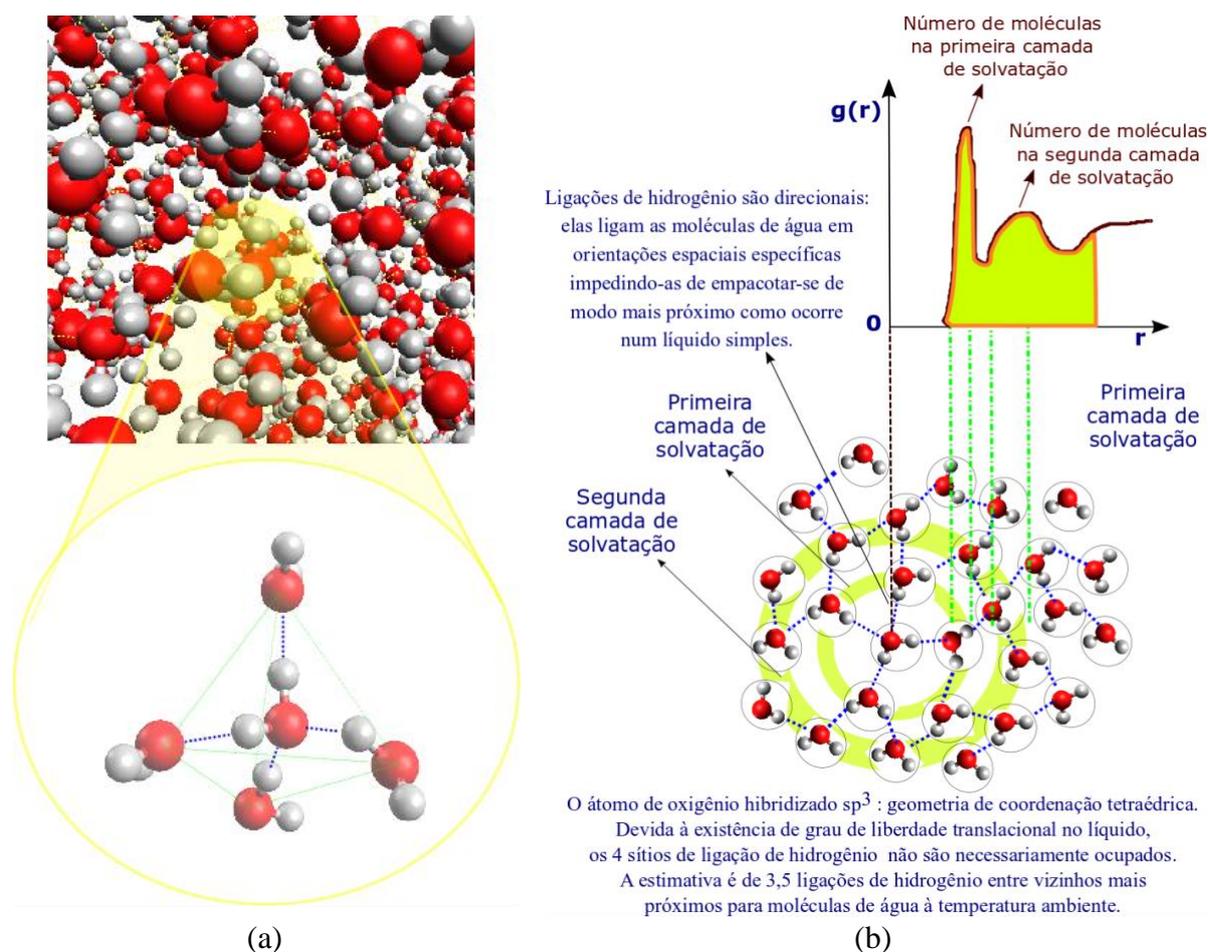
O termo de estrutura num sistema revela a distribuição das distâncias e ângulos entre as partículas tomando uma partícula como referência central. Devido a existência de grau de liberdade translacional a estrutura de um líquido em um espaço tridimensional flutua no tempo. Portanto, a questão da duração do tempo que uma medição das propriedades relacionadas à estrutura do líquido pode ser realizada, por um dado método experimental, é de importância crítica. A dificuldade reside no fato de que o tempo de correlação difusional, isto é o tempo entre as alterações na posição da molécula de água, é de cerca de  $10^{-5}$ s no gelo e de aproximadamente  $10^{-11}$ s na água líquida pura.<sup>34</sup> Portanto, fica claro que se torna muito mais fácil avaliar a estrutura do gelo com base nos métodos de exploração de estruturas, como, por exemplo, através das técnicas de espalhamento de raios X e de nêutrons, do que avaliar a estrutura da água líquida.

O resultado da aplicação dos métodos de espalhamento permite avaliar a estrutura de um líquido através da obtenção da chamada função de distribuição radial (FDR) que, de forma geral, descreve como se dá a distribuição de moléculas em torno de uma dada molécula tomada

como referência central num líquido, ou de outra forma, avaliando alterações na densidade líquida  $\rho(r)$  em torno de uma partícula em  $r = 0$  (Figura 3).

O perfil da FDR (Função de Distribuição Radial) apresentado na Figura 3 é oscilatório assim como a estrutura básica apresentada por outros líquidos simples, contudo a estrutura em geral é mais complexa para a água líquida. De fato, para simular esse perfil de FDR computacionalmente para a água líquida é necessário, primeiramente, definir uma série de FDRs parciais:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{HH}(r)$ ,  $g_{HO}(r)$ . Isto ocorre devido a existência de dois tipos de átomos na molécula de água. Cada FDR parcial denota a probabilidade de encontrar um tipo de átomo (H ou O) à distância  $r$  do centro de um dado átomo da molécula de água. Esta estruturação local da água líquida e sua respectiva complexidade tem relação com as forças intermoleculares, principalmente às interações atrativas (ligações de hidrogênio).

Figura 3 - Apresentação esquemática da forma geral de uma Função de Distribuição Radial (FDR) para água líquida



Fonte: Do autor.

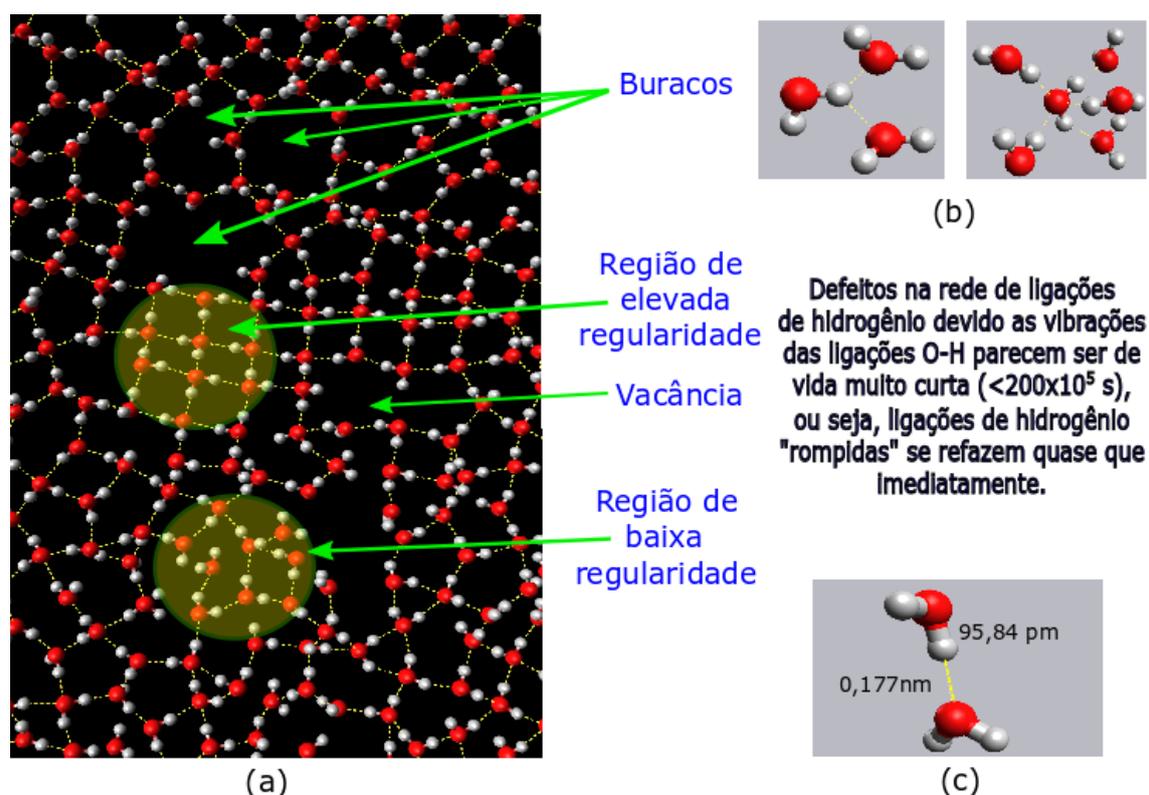
Nota: (a) Conjunto de moléculas de água em fase líquida interagindo por ligações de hidrogênio tetraedricamente direcionadas. (b) Função de Distribuição Radial (FDR) para água líquida.

Em geral, a FDR para a água mostra que as moléculas não ficam, em média, tão próximas quanto as partículas de um líquido simples. Elas são separadas pela ligação de hidrogênio que impõe restrições geométricas nas posições moleculares: o átomo de hidrogênio em um sítio de união  $O \cdots H-O$  fica, em média, aproximadamente ao longo do eixo entre os dois átomos de oxigênio. Em outras palavras, a ligação de hidrogênio é linear e tem em média 0,177 nm.<sup>35</sup> Se for “dobrada”, a sobreposição orbital fica mais fraca e o vínculo é enfraquecido. Portanto as ligações de hidrogênio são altamente direcionais, ou seja, elas ligam as moléculas de água em orientações espaciais específicas impedindo-as de empacotar-se de modo mais próximo como ocorre num líquido simples.<sup>36</sup> Como as moléculas são móveis no líquido, os quatro sítios de ligação de hidrogênio não são necessariamente totalmente ocupados. Medições de FDRs por espalhamento de nêutrons juntamente com simulações computacionais tendem a sugerir que o número de ligações de hidrogênio entre vizinhos mais próximos para moléculas de água à temperatura ambiente é em média de 3,5.<sup>37</sup> Contudo, existem resultados que suportam diferentes valores, sendo este um ponto de contenda entre pesquisadores que investigam a estrutura da água líquida. Simulações de dinâmica molecular realizados por Sciortino et al.<sup>38</sup> exploraram uma questão importante sobre a mobilidade molecular na água líquida. A questão atacada por ele foi tentar entender como a mobilidade molecular ocorre na rede altamente conectada de ligações de hidrogênio da água líquida que conferem ao sistema uma conectividade bem acima do limiar de percolação. É muito intrigante o fato de que, apesar da extensa rede de associações de ligações de hidrogênio no líquido onde a energia da rede de interação supera a energia térmica disponível no meio, as taxas de difusão e rotação das moléculas de água à temperatura ambiente sejam comparáveis às dos líquidos simples não associados. A questão é: como isso é possível? Sciortino et al. sugerem que a resposta pode estar no fato da rede de interações intermoleculares da água líquida conter muitos defeitos. Esses defeitos são caracterizados geometricamente por aproximações de uma quinta molécula de água na primeira camada de coordenação ou ainda, devido à ocorrência de ligações bifurcadas em que uma única coordenada de hidrogênio pode ser disputada por dois átomos de oxigênio em moléculas diferentes (Figura 4). Eles concluem que estes defeitos desempenham, na verdade, um papel central na mobilidade molecular do estado líquido, diminuindo a barreira de energia de Gibbs à difusão por fornecerem caminhos de menor energia entre diferentes arranjos locais tetraédricos. Esses autores sugerem que a mobilidade anômala da água sob compressão e a diminuição da mobilidade em camadas de hidratação hidrofóbicas podem ser interpretadas na mesma base.

De fato, no processo de fusão da água a rede de ligações de hidrogênio hexagonal do gelo torna-se mais distorcida e defeituosa o que permite que as moléculas de água se aproximem

mais umas das outras do que se aproximavam na fase sólida, ou seja, a distância média entre as moléculas diminui ligeiramente na fase líquida. Outras anomalias do estado líquido, como a densidade máxima a 4 °C e a existência de uma transição de fase líquido-líquido em água super-resfriada, metaestável, podem também ser consideradas como resultado da competição no âmbito da estrutura da água líquida entre essas configurações regulares, como ocorre no gelo, e outras mais desordenadas em decorrência do aumento da energia cinética no sistema. Então a medida que a temperatura desce abaixo dos 4 °C, as configurações regulares, como a do gelo, tornam-se predominantes, levando a uma densidade decrescente, enquanto que a temperaturas mais elevadas a diminuição da densidade com o aumento da temperatura é simplesmente um reflexo da expansão térmica normal. A Figura 4 apresenta de forma esquemática alguns dos aspectos discutidos nesta seção como a existência de uma extensa rede de ligações de hidrogênio na fase líquida, existências de regiões de maior e menor regularidade de arranjos moleculares e a existência de defeitos.

Figura 4 - Representação esquemática bidimensional sobre a visão atual da estrutura da água.

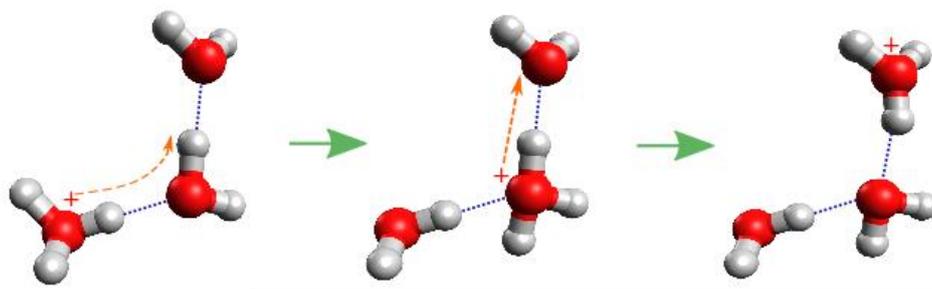


Fonte: Do autor.

Nota: (a) A figura mostra competições entre regiões de maior e menor regularidade. (b) Destaque para alguns dos possíveis defeitos na estrutura que afetam as propriedades dinâmicas das moléculas na rede como a difusibilidade. A imagem mostra uma coordenada de hidrogênio sendo disputada por dois átomos de oxigênio de moléculas distintas e uma molécula central coordenada com 5 outras moléculas próximas. (c) Em destaque as distâncias envolvidas na interação covalente OH e na ligação de hidrogênio  $\text{OH} \cdots \text{H}$ .

Outra propriedade interessante da água líquida é descrita pelo chamando *mecanismo de Grotthuss* ou *salto de prótons*. Esse mecanismo descreve a maneira como os prótons se movem rapidamente através de líquidos conectados por uma extensa rede de ligações de hidrogênio, como é o caso da água líquida. O modelo sugere que o processo se desenvolve através de sucessivas e rápidas formações e clivagens das ligações covalentes das moléculas da água, como representado na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática do Mecanismo de Grotthuss também chamado de salto de prótons.



Fonte: Do Autor.

A mobilidade de íons em meio aquoso é um assunto de importância para vários campos do conhecimento químico, biológico e de áreas correlatas, como por exemplo em processos eletroquímicos e de condutividade elétrica, mecanismo de transdução nervosa entre outros. Embora ainda não seja totalmente compreendido os processos de difusão, experimentos e simulações computacionais mostram que os prótons e íons hidróxido se difundem rapidamente na água líquida, com prótons se difundindo quase duas vezes mais rápido que os íons hidróxido (e sete vezes mais rápido que cátions  $\text{Na}^+$ ).

De acordo com um mecanismo sugerido por Agmon,<sup>39</sup> o passo limitador para mobilidade de hidróxido em água pode estar associado à taxa com que ocorre a clivagem de ligações de hidrogênio na segunda camada de hidratação a qual converte um íon  $\text{H}_7\text{O}_4^-$  (hidróxido triplamente coordenado) para  $(\text{HOHOH})^-$  (dímero de água desprotonada). Segundo ele, enquanto a transferência de prótons é ativada por uma contração adicional da ligação O-O, não exigida em  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Isso explica por que a energia de ativação para a mobilidade de hidróxido é maior que a da mobilidade de prótons em cerca de  $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Portanto, essa maior energia de ativação resulta numa mobilidade menor dos íons hidróxidos que é cerca de 57% da mobilidade dos prótons. Ainda, segundo Agmon,<sup>39</sup> como as energias de ativação,  $E_A(T)$ , para mobilidade de íons hidróxido ( $2,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é apenas  $0,4 \text{ kcal/mol}$  maior do que para mobilidade de prótons ( $2,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e o fator pré-exponencial da lei de Arrhenius para ambos

é muito próximo de 0,57 ( $\exp^{-0,4/RT} = 0,51$ ), ele conclui que essas semelhanças sugerem fortemente que ambos os íons compartilham um mecanismo de mobilidade microscópico comum.

Essencialmente, todas as técnicas experimentais usadas para estudar água líquida e soluções aquosas medem as propriedades médias de todas as moléculas de um determinado tipo no sistema. Portanto, a interpretação dos resultados geralmente depende do modelo conceitual específico da água estruturada usada pelo investigador. É da interpretação dependente do modelo que a controvérsia entre os pesquisadores vem, não das observações experimentais reais sobre as quais a maioria dos cientistas concorda. Muitos modelos diferentes são usados na literatura para interpretar as observações experimentais em sistemas aquosos.<sup>40</sup>

### 2.3 Água como solvente

A água é capaz de solubilizar um número enorme de substâncias polares e os processos de solvatação estão intimamente relacionados à forma como diferentes substâncias afetam a estrutura da água. Em particular, por sua elevada permissividade relativa (constante dielétrica) e pequeno tamanho das moléculas, a água é um excelente solvente para espécies polares e eletrólitos. A água é apelidada de solvente universal porque dissolve muitas substâncias devido a fortes interações que as moléculas de água fazem com substâncias consideradas hidrofílicas. O estudo dos efeitos de hidratação (solvatação por água) e do balanço hidrofílico/hidrofóbico nesses processos tem inúmeras implicações científicas e tecnológicas que por séculos tem atraído a atenção de pesquisadores. Mesmo atualmente, como mostrado na seção anterior, diversas questões envolvendo o papel da água em diferentes sistemas químicos, biológicos e de áreas afins atraem atenção dos cientistas. Sobre o ponto de vista termodinâmico é ainda um enorme desafio compreender como agem as forças motrizes no microestado desses sistemas, no processo de solvatação, influenciando as interações e arranjos moleculares e ainda, como esses efeitos se propagam ao longo de todo o macroestado e se revelam através do comportamento de fase dessas misturas.

Particularmente, as propriedades da água tornam-na um solvente ideal para o meio biológico. Por exemplo, sua capacidade de ionizar permite a troca de prótons com diferentes moléculas biológicas e ditam uma série importante de formas de interação e mecanismos de processos. As propriedades únicas de hidratação da água no ambiente celular determinam o estado de mínima energia para as estruturas tridimensionais de importantes macromoléculas biológicas, particularmente proteínas e ácidos nucleicos, e, portanto, determinam suas funções biológicas em solução. Isto justifica também o enorme interesse em estudar e desenvolver

metodologias de separação baseadas em SABs para extração, purificação e/ou pré-concentração de biomateriais susceptíveis à sofrerem perda de atividade em decorrência de uma drástica mudança de meio. A elevada presença de água nas fases dos SABs mimetiza o ambiente celular nas quais diversas estruturas biológicas são estáveis.

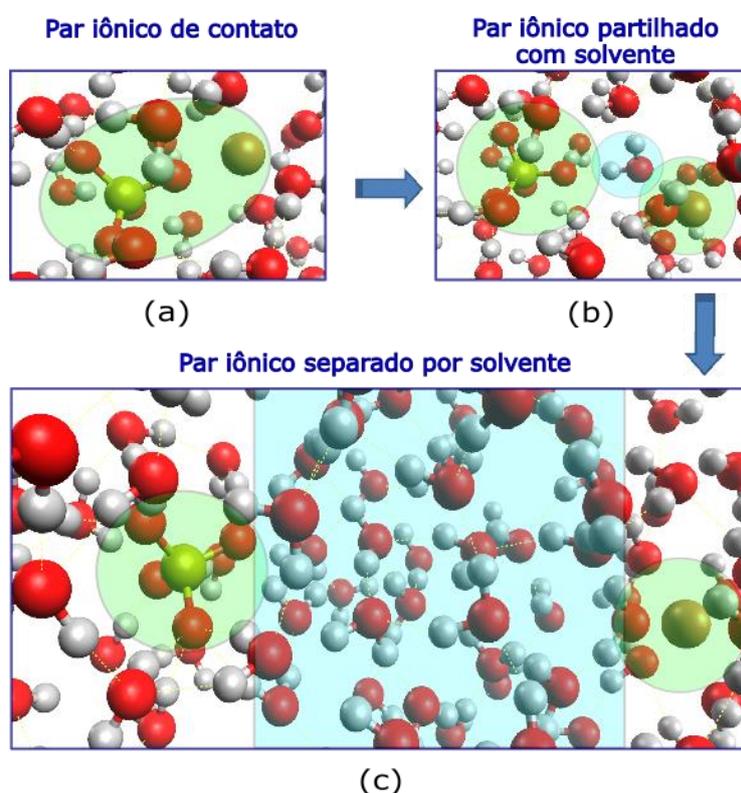
Outra propriedade da água, que interessa particularmente no contexto dos SABs envolvendo componentes iônicos, é sua atração por íons. É bastante conhecido o mecanismo pelo qual, no processo de hidratação de íons, as moléculas de água envolvem um dado íon (cátion ou ânion) na superfície da rede cristalina criando um ambiente de menor energia (seja por aspectos interacionais - entalpicamente favoráveis - e/ou por levar à um aumento da entropia provendo um número maior de configurações para o íon em fase líquida em relação às limitações configuracionais impostas pela rede cristalina nos compostos iônicos). Então a água participa ativamente tanto no processo de dissociação dos íons quanto no processo de estabilização das cargas mantendo-as em alguma extensão separadas na fase fluida condensada. No processo de estabilização de cátions e ânions, a forte interação íon-dipolo, afeta de maneira drástica a estrutura local da água rompendo os arranjos tetraedricamente dirigidos observados inicialmente no solvente puro devido às interações dipolo-dipolo, em favorecimento à um arranjo centro dirigido.

A hidratação de íons em solução tem sido um tema bastante estudado a séculos e propriedades como energia/força de interação, dinâmica da interação, distâncias íon-água na esfera de hidratação, número de coordenação na primeira camada de hidratação, tempo de permanência das moléculas, entre outras têm sido avaliadas por diferentes técnicas.<sup>41-45</sup> Particularmente aspectos como a energia (ou força) da ligação íon-água e seus respectivos tempos de permanência têm sido determinados para uma enorme variedade de íons. Os dados indicam que parâmetros como carga iônica, a distância radial - das moléculas de água na primeira esfera de hidratação - bem como a largura dessa camada de hidratação afetam a dinâmica do processo de hidratação.<sup>46</sup> Contudo, os dados experimentais nem sempre são concordantes e acabam por gerar representações distintas para o processo de solvatação de íons pela água. Isto se deve à enorme complexidade da natureza das interações íon-água em fase líquida, nesse sentido o uso de diferentes métodos determinando diferentes aspectos da hidratação iônica tem levado, não raramente, a representações divergentes. Além disso, a hidratação iônica muito dependente do aumento da temperatura, da concentração e da natureza dos íons, dos contra-íons e de outros solutos presentes.<sup>47</sup>

A concentração de eletrólitos numa solução aquosa é um parâmetro particularmente importante. Em soluções contendo elevadas concentrações de eletrólitos a ocorrência de competições entre os diferentes íons pelas moléculas de água levam, freqüentemente, à uma

redução do número total de moléculas de água envolvidas na camada de hidratação dos íons, forçando-os a formar diferentes tipos de configurações de pares iônicos (pares iônicos de contato, pares iônicos partilhados com solvente e pares iônicos separados por solvente) (Figura 6). De fato, esses diferentes tipos de pares iônicos podem ocorrer em extensão variada, juntamente com íons bem separados por várias camadas de solvatação, dependendo da concentração e temperatura do sistema.<sup>48-49</sup>

Figura 6 :Representação esquemática do papel da água na formação e estabilização de pares iônicos em meio aquoso



Fonte: Do autor.

Nota: (a) par iônico de contato solvatado pelas moléculas de água; (b) par iônico partilhado por moléculas de água através da primeira esfera de hidratação; e (c) par iônico totalmente separado por várias camadas de hidratação.

A coordenação das moléculas de água em torno de íons (processo de hidratação) ocorre, de forma geral, com cerca de seis a oito moléculas de água numa coordenação centro-dirigida formando a primeira camada esférica de hidratação. As configurações de hidratação são altamente dinâmicas ocorrendo troca das moléculas da primeira camada de hidratação com as da camada seguinte. As moléculas de água na primeira esfera de hidratação orientam a parte negativa de seus dipolos em direção aos cátions e as partes positivas em direção aos ânions e os arranjos coordenados tetraedricamente na estrutura original da água são fortemente afetados nesta primeira camada de hidratação. Vários métodos têm sido empregados para estudar o

número de moléculas que coordenam os íons nas camadas de hidratação bem como a dinâmica dessa interação. Esses estudos revelaram que a esfera de hidratação é de apenas uma camada de profundidade e os tempos de permanência dessas moléculas de água de hidratação na primeira camada são da ordem de picosegundos ( $10^{-12}$  s). Observa-se também uma diferença entre tamanho de íons e a força de interação sendo que ânions grandes interagem com as moléculas de água de forma menos intensa do que cátions pequenos. Contudo é importante destacar que ainda existem pontos controversos e questões em aberto que ainda não permitem criar um quadro geral sobre o assunto e pesquisadores tem direcionados esforços em tentar estabelecer a influência dos diferentes íons em alterar a estrutura local da água ao longo das camadas de hidratação.<sup>50</sup>

Os termos *kosmotropo* (estruturador ou criador de estrutura) e *caótopo* (desestruturador ou destruidor de estrutura) são muito utilizados para tratar as diferentes capacidades dos íons em afetar a estrutura local da água. De forma mais específica, os termos são frequentemente utilizados no contexto de soluções aquosas de macromoléculas ou de estruturas auto-organizados (como membranas lipídicas) cujo estado nativo destas depende da hidratação. A ação kosmotrópica de um soluto revela-se no aumento dos efeitos hidrofóbicos dentro da solução por intensificar a rede de ligações de hidrogênio da água, enquanto que a ação caotrópica leva ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água levando a uma diminuição do efeito hidrofóbico.<sup>51</sup> Por efeito hidrofóbico compreende-se as interações intermoleculares às quais compostos ou regiões de uma macromolécula de baixa polaridade (o termo ‘apolar’ é comumente usado) são forçados a fazerem entre si como consequência da interação e dinâmica de compostos polares, como a água, no meio.

Contudo, os conceitos de kosmotropicidade e de caotropicidade são muitas vezes utilizados com diferentes sentidos em vários contextos o que causa confusão e ambiguidade.<sup>52</sup> Originalmente esses termos foram introduzidos no contexto biológico para tratar da capacidade de solutos (iônicos ou moleculares) em produzir efeitos de desnaturação/renaturação de proteínas, desestabilizar/estabilizar agregados hidrofóbicos e, principalmente, referiam-se à capacidade de alguns sais em alterar a solubilidade desses biomateriais em meio aquoso.<sup>53</sup> Assim, os caótopos se referiam à solutos, de forma geral (iônicos ou não), capazes de causar desdobramentos nas proteínas, desestabilizar agregados hidrofóbicos e aumentar a solubilidade de hidrófobos, enquanto que os solutos kosmotropos fazem o oposto, ou seja, estabilizam proteínas e agregados hidrofóbicos em solução e reduzem a solubilidade de hidrófobos.<sup>54</sup> Contudo, através da análise criteriosa de trabalhos publicados nos últimos anos é fácil perceber a confusão no uso dos termos kosmotropos e caótopos à medida que essas terminologias foram sendo usados em diversos outros contextos, que não

apenas o de solubilidade/estabilidade de proteínas, e alguns pesquisadores tem chamado a atenção para esse fato sugerindo, inclusive, alterações na interpretação desses termos.<sup>55-58</sup> Como mencionado anteriormente, enquanto em alguns trabalhos as terminologias kosmótropo/caótropo se referem à capacidade de solutos em alterar a estrutura local da água, em outros contextos, elas têm sido relacionadas quantitativamente à hidrofobicidade e hidrofiliidade de solutos. A confusão aumenta quando outras terminologias, como a de “hidrótrópos”, “anticaotrópicos”, ou ainda, “solutos compensatórios”, são usadas em substituição à essas primeiras, mas com sentidos nem sempre equivalentes.<sup>59</sup>

Ball, P. e Hallsworth, J.E.<sup>60</sup> discutiram essa questão apontando que o uso dos conceitos de hidrofobicidade e hidrofiliidade relacionado a cosmotropicidade/caotropicidade de solutos pode levar à enganos uma vez que tais propriedades podem variar dependendo das circunstâncias do meio, do método de determinação ou da(s) camada(s) de solvatação investigadas. A questão é que um dado soluto (iônico ou não) pode agir de maneiras distintas em diferentes condições de controle de concentração ou na presença de macromoléculas ou géis tornando difícil classificá-lo fora do contexto. Um exemplo desse fato é o comportamento indefinido da ureia em meio aquoso onde por vezes tem seu comportamento classificado como a de um kosmótropo e em outras situações é relatado agir como um caótropo.<sup>61-62</sup> Já o uso do termo "soluto compensatório" em substituição ao termo kosmótropo surge com a ideia de que o soluto (que tem características estabilizadora da estrutura local da água) irá compensar os efeitos deletérios do alto teor de sal ou alto conteúdo caotrópico no meio celular que destroem a rede de ligações de hidrogênio na água das células submetidas a estresse osmótico. Aqui, novamente, Ball, P. e Hallsworth, J.E.<sup>60</sup> novamente chamam a atenção para o fato de que o comportamento de um soluto como um kosmótropo em um dado sistema depende das características particulares desse sistema. Portanto, não significa que esse mesmo material irá se comportar como um "soluto compensatório" em um outro sistema diferente do primeiro, ou ainda, que irá estabilizar a estrutura local da água em um terceiro contexto.<sup>63</sup>

No âmbito dos sistemas aquosos bifásicos baseados em sais é frequente o uso da terminologia kosmótropos e caótropos para designar a capacidade dos diferentes íons (cátions e/ou ânions) em induzir o processo de separação de fases. Em geral, a interpretação utilizada nessa área de pesquisa é aquela originalmente proposta por Hofmeister em que se leva em consideração a capacidade de íons mais kosmotrópicos induzirem a desidratação dos compostos mais caotrópicos e, com isso, causando o processo de separação de fases. O problema dessa interpretação é que vários estudos sobre o processo de hidratação de cátions e ânions têm mostrado que esses íons não são capazes de afetar a estrutura da água ao longo de várias camadas de hidratação, ao contrário, os efeitos parecem ser restritos à primeira camada. Devido

à esses aspectos reside a dúvida sobre o mecanismo proposto acima em que se considera um efeito dos íons em perturbar as esferas de hidratação ao longo de várias camadas.

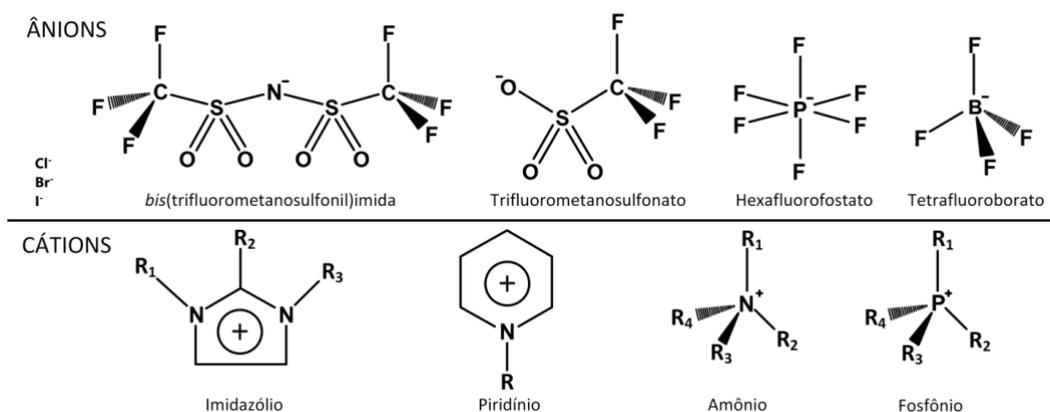
## 2.4 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são eletrólitos formados geralmente pela combinação de um cátion assimétrico volumoso com um ânion fracamente coordenante que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C.<sup>64</sup> Esses materiais, desde sua descoberta ainda no século XIX, tem despertado enorme interesse na pesquisa aplicada por conta do potencial que apresentam de revolucionar uma série de tecnologias e processos.<sup>65</sup>

Segundo Harada, L.K. et. al<sup>66</sup> podemos analisar o progresso das pesquisas com líquidos iônicos em termos de três gerações desses materiais. Na primeira geração, o foco das pesquisas envolveu, principalmente, o estudo das propriedades físico-químicas intrínsecas únicas dos LIs, como densidade, viscosidade, condutividade, solubilidade e alta estabilidade térmica e química. Já na segunda geração, buscou-se aplicações com base nas propriedades físico-químicas conhecidas e no design inteligente de novos LIs. Nesta segunda etapa das pesquisas foi possível observar, dentre outras, aplicações de LIs como lubrificantes, como solventes verdes, e é claro, em processos seletivos de separação e extração. Mas recentemente, no que chamam de terceira geração, têm-se buscado produzir LIs com atividade biológica através do uso dos chamados ingredientes farmacêuticos ativos (do inglês *API – Active Pharmaceutical Ingredients*).

Desde o surgimento dos primeiros líquidos iônicos ainda no século XIX<sup>67</sup> até os dias atuais, uma grande variedade de líquidos iônicos, contendo diferentes combinações de cátions e ânions (geralmente, separados por classes), já foram relatados. Nestas classes estão incluídos os sais de imidazólio, piridínio, fosfônio, amônio quaternário, pirrolidínio, guanidínio e triazólio.<sup>68</sup> Dentre as diversas classes citadas, os LIs baseados no cátion imidazólio tem provocado maior interesses por apresentarem uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio. Algumas dessas classes são apresentadas na Figura 7.

Figura 7- Alguns cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.



Fonte do autor

Os LIs são, em sua maior parte, líquidos em temperatura ambiente (o que os difere dos sais inorgânicos ou orgânicos tradicionais) devido ao fato de seus componentes iônicos formadores serem relativamente grandes, volumosos e a atração do par iônico não ser suficientemente elevada para prevenir a liberdade translacional das partes. A fraca interação interiônica entre o par iônico nos LIs resultam em uma baixa energia do retículo cristalino com consequente afastamento das cargas resultando em menor energia reticular quando comparados com compostos iônicos tradicionais.<sup>64</sup> Sendo assim, nos LIs não há a formação de cristais em temperatura ambiente. No entanto a atração entre os íons é grande o suficiente para que estes líquidos tenham pressão de vapor praticamente nula.

Sobre o ponto de vista termodinâmico é relatado que esses compostos apresentam uma energia livre de Gibbs de solvatação negativa devido sua estrutura conterem cátions orgânicos grandes e ânions flexíveis. Essa combinação resulta em uma baixa energia reticular e uma elevada entropia acarretando dificuldade para cristalizar, baixo ponto de fusão e, frequentemente, pode levar à formação de líquidos meta-estáveis.<sup>69</sup>

O fato das propriedades físico-químicas dos LIs serem muito sensíveis as características particulares dos cátions e ânions formadores desses materiais é de grande interesse sobre o ponto de vista da possibilidade de criar designs, a partir da combinação de cátions e ânions, que resultem em características desejáveis para um determinado tipo de aplicação. Contudo, isto também gera uma grande complexidade em estabelecer correlações exatas em todas as suas estruturas e propriedades. No entanto, pesquisadores tem conseguido sucesso em agrupar algumas tendências de comportamento através do estudo das interações envolvidas nesses materiais quando puros ou em misturas. Nesse sentido, propriedades dos líquidos iônicos como solubilidade, resistência térmica, temperatura de transição vítrea, entre outras, podem ser moldadas de acordo com combinações entre diferentes cátions e ânions formadores de LIs. Em

trabalhos relacionados à design de LIs é comum variar alguns aspectos estruturais desses materiais como tamanho da cadeia carbônica, grupos funcionais, substituintes, natureza do cátion e do ânion, em busca de características desejáveis.<sup>70</sup>

Nas últimas décadas, essa classe de compostos iônicos tem recebido muita atenção em muitos campos da química, em especial na área da química verde e em química analítica, devido às suas diversas propriedades interessantes que os distinguem dos compostos orgânicos voláteis. Essas propriedades vantajosas, tais como baixa pressão vapor (praticamente insignificante), baixo ponto de fusão, elevada estabilidade térmica, ampla janela eletroquímica, reciclabilidade entre outras, têm possibilitado o emprego de LIs em substituição aos compostos orgânicos e/ou solventes orgânicos voláteis (do inglês VOCs – *Volatile Organic Compounds*) na indústria química pela facilidade transformação química com o mínimo de resíduos químicos e poluição ambiental.<sup>71</sup>

A ampla aplicação dos LIs como solvente advém de aspectos particulares da sua estrutura química que faz com que possam realizar diferentes tipos de interações intermoleculares (direcionais e não direcionais) com uma dada molécula de soluto e, portanto, atuam como excelentes solventes para um amplo espectro de compostos polares e não polares. Os LIs correspondem à um análogo fundido de sais inorgânicos nos quais os íons assimétricos são mantidos por forças direcionais. Desde o surgimento dos LIs em 1914, eles têm sido amplamente empregados em vários campos, a saber, química orgânica, inorgânica, física e biológica; entretanto, muito recentemente. Também têm sido explorados como solvente promissor na extração e separação de compostos orgânicos, biomoléculas, organelas celulares e íons metálicos de transição.<sup>72</sup>

Devido à presença de várias interações possíveis, os LIs passam facilmente pela separação bifásica com água e outros solventes orgânicos menos polares (às vezes chamados apolares). Sua capacidade de criar separação bifásica faz deles um candidato promissor para processos de separação líquido-líquido, como sistemas bifásicos aquosos e equilíbrios líquido-líquido. O potencial de LIs em processos de extração e separação bifásica é facilitado pela sua natureza anfifílica, isto é, presença de porções polares e não polares na sua estrutura química e facilidade de adaptação ao meio, por exemplo, através de processos de autoassociação.<sup>73</sup>

No que diz respeito aos processos de separação de fases envolvendo misturas de líquidos iônicos e água importa distinguir os LIs em duas classes: hidrofílicos e hidrofóbicos. De forma geral, é a polarizabilidade do ânion do LI que regula a miscibilidade com a água e outros solventes moleculares. Nesse sentido, observa-se que ânions menos polarizáveis exibem uma menor solubilidade com a água, permitindo assim o processo de mistura que leva à separação de fases em duas porções. O estabelecimento do equilíbrio líquido-líquido é um

requisito essencial para a aplicação desses materiais em processos de extração, separação e/ou pré-concentração de analitos. Outro fator que afeta o comportamento de miscibilidade do LI na água ou em solventes polares é o comprimento da cadeia alquila presente no núcleo catiônico.<sup>74</sup> Yee et al.<sup>75</sup> realizaram simulações de dinâmica molecular para soluções aquosas de cinco líquidos iônicos distintos com diferentes balanços hidrofóbico/hidrofílico e numa dada concentração fixa buscando determinar se os íons desses compostos se encontram associados em situações de diluições relativamente altas e como a associação é governada pelas características de polaridade dos seus íons. Eles concluíram que os LIs mais hidrofóbicos existem no meio aquoso predominantemente no estado associado sendo observado que a força de associação aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica dos LIs. Já para os compostos mais hidrofílicos observou-se a quase total dissociação no meio aquoso. Também verificaram situações intermediárias para outros LIs avaliados confirmando que tanto a natureza do ânion como o tamanho da cadeia alquílica, presente no cátion, desempenham importante papel na miscibilidade de LIs em água. Concluíram também que a hidratação do ânion desempenha o papel dominante na determinação do comportamento microscópico desses LIs em soluções aquosas.

Uma propriedade importante e que tem sido objeto de várias pesquisas envolvendo líquidos iônicos é a chamada ionicidade. Esse conceito trata da relação entre a concentração de íons e a mobilidade iônica em meio fluido e tem sido usado para analisar a estrutura do líquido iônico, isto porque, a associação de íons como pares de íons ou outros agregados carregados/não-carregados também afetará a eficácia da mobilidade de íons alterando propriedades de condutividade e de difusão iônica.<sup>76</sup> Assim como outras propriedades dos LIs, a ionicidade é uma propriedade que pode ser controlada e serve como uma maneira eficaz de sondar o equilíbrio entre diferentes forças interativas - eletrostáticas, dispersivas, ligações de hidrogênio, interações  $\pi - \pi$  presentes no líquido iônico. Outras propriedades dos LIs, como pressão de vapor e propriedades ácido-básica (receptor ou doador hidrogênio), também podem ser correlacionadas ao conceito de ionicidade.

Estudos sobre a mobilidade iônica em sistemas contendo líquido iônico é particularmente um tema de grande interesse na atualidade.<sup>77</sup> Nesse contexto, Pereiro, A. B., et al.,<sup>78</sup> avaliaram a solubilidade de uma grande matriz de sais inorgânicos em diversos líquidos iônicos a 298 K. Esses pesquisadores observaram que o comportamento de solubilidade depende largamente das combinações cátion/ânion do líquido iônico e do sal inorgânico presente na mistura e concluíram que é possível aumentar de forma controlada a ionicidade do meio iônico através de combinações personalizadas entre um sal e dado líquido iônico.

Em termos de solubilidade, os líquidos iônicos podem ser considerados solventes polares sendo comparados a álcoois de cadeia curta, ficando entre a água e solvente orgânicos clorados, dependendo da composição de seus íons. Trabalhos relatam que LIs formados por íons imidazólicos e piridínicos são mais polares que acetonitrila e menos polares que metanol.<sup>79</sup> Os LIs polares, formados por cátion imidazólico contendo cadeias alquílicas menores que seis carbonos, são hidrofílicos, ou seja, são miscíveis em água. No entanto, o aumento da cadeia alquílica para mais de seis átomos de carbono levam ao aumento de hidrofobicidade desses LIs e estes separam fase na presença de água. Portanto, o aumento da cadeia alquílica do cátion diminui a polaridade do LI e sua solubilidade em água. Isto se deve ao fato de que a capacidade de solvatação do LI está relacionada principalmente com a formação de ligações de hidrogênio entre cátions polares e a água.

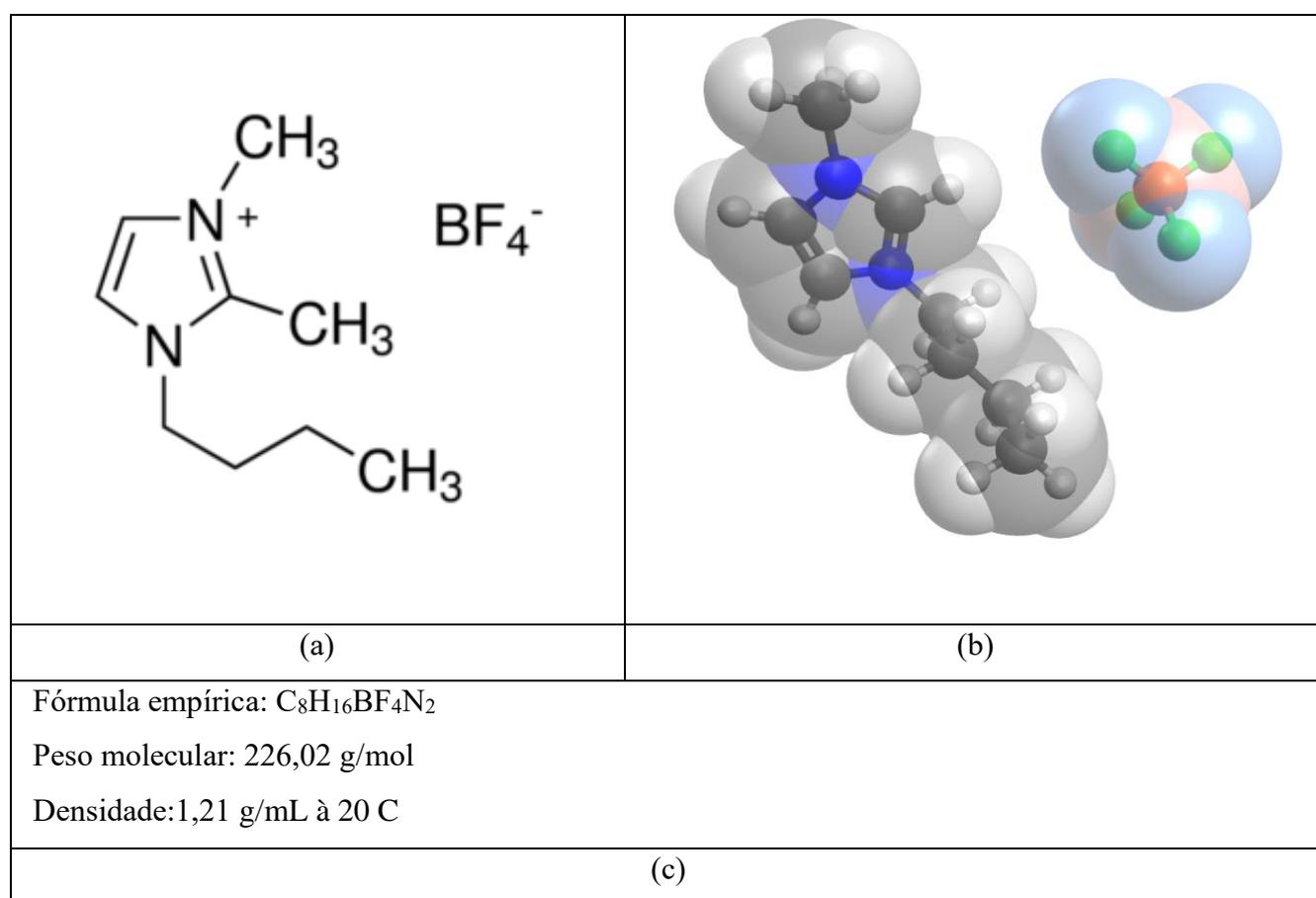
Um fator positivo é a reciclagem destes compostos, tornando estes solventes de grande interesse em estudo e uso em processos industriais com ênfase na Química Verde.<sup>81</sup>

Estas características impulsionaram a utilização dos LI em sistemas aquosos bifásicos desde 2003. Estes sistemas se caracterizam por serem formados por líquidos iônicos hidrofílicos e uma solução contendo sal. Estas combinações apresentam propriedades importantes, como baixa viscosidade e formação de emulsão, não utilização de solventes orgânicos voláteis, rápida separação de fases, alta eficiência de extração e biocompatibilidade.<sup>82</sup>

Atualmente, uma nova subclasse de LIs denominados como líquidos iônicos magnéticos (LIMs) tem sido relatado em artigos e aplicações analíticas. Esses materiais são obtidos pela incorporação de um componente paramagnético no cátion ou no ânion da estrutura de LI. Na maioria das vezes, os LIMs são formados por íons de metais de transição ou lantanídeos, e suas propriedades físico-químicas são semelhantes às LIs convencionais, no entanto esses apresentam uma forte resposta aos campos magnéticos externos. Um exemplo, relatado na literatura por Hayashi,<sup>83</sup> onde foi feita a verificação do comportamento paramagnético do Tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazólio (III) ([Bmim] [FeCl<sub>4</sub>]). A descoberta dos LIMs foi considerada de grande importância, pois até o momento acreditava-se que LIs formados por metais não apresentariam interações de longo alcance responsáveis por fenômenos magnéticos.<sup>84</sup> Na sequência, o uso de outros metais de transição como manganês e cobalto apresentaram resultados semelhantes aos anteriores na obtenção dos LIMs. Com relação a suas propriedades físico-químicas, esses materiais apresentam baixa volatilidade e facilidade em processos de funcionalização, modificando sua estrutura química para obter uma molécula desejável para aplicação. Por exemplo, funcionalizar LIMs com grupos alifáticos longos para aumentar o caráter hidrofóbico.<sup>85</sup>

Das diversas características dos LI apresentadas nessa revisão, destaca-se a utilização dos LIs em sistemas aquosos bifásicos (SABs), os quais os mais comuns são formados por misturas aquosas de líquidos iônicos hidrofílicos e sais inorgânicos ou orgânicos. Neste trabalho o líquido iônico utilizado é o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF<sub>4</sub>) e sua estrutura bem como algumas propriedades físicas são apresentadas na Figura 8. Esse LI apresenta em sua estrutura o anel imidazólico ligado a uma cadeia carbônica pequena (parte cátion) e o tetrafluoroborato (parte ânion), dessa forma ele é um composto hidrofílico e vem sendo muito usado em SABs.<sup>86</sup>

Figura -8 Representações do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF<sub>4</sub>).



Fonte: Adaptado de SILVA, T.B.<sup>86</sup>

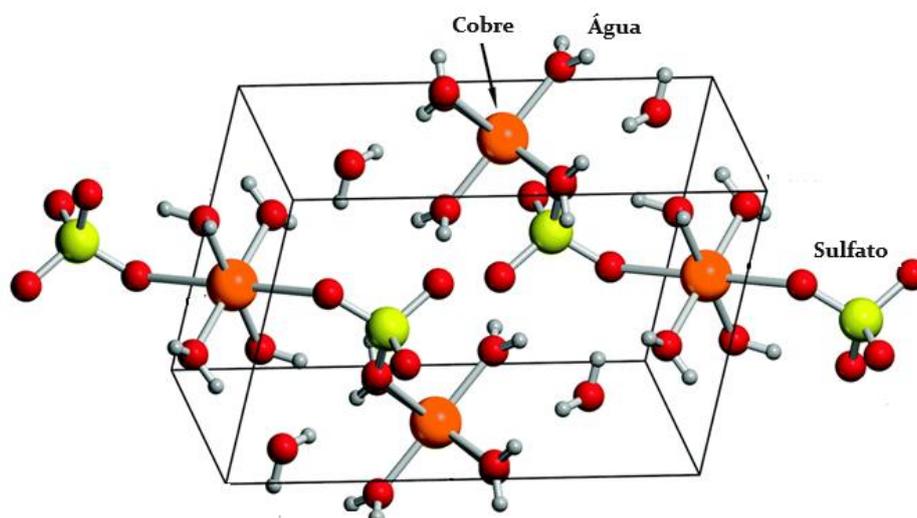
## 2.5 Sais inorgânicos de sulfato

Uma classe de materiais importantes na química são os sais que contêm o íon sulfato, geralmente esses sais costumam ser solúveis em água, sendo que há exceções como: sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), sulfato de estrôncio (SrSO<sub>4</sub>), sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) e sulfato de chumbo (PbSO<sub>4</sub>).<sup>87</sup>

Os sulfatos são encontrados, em sua maioria, na forma de retículos cristalinos, em razão da atração que as cargas opostas exercem umas sobre as outras, como é o caso do sulfato de cobre pentaidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), que apresenta um retículo cristalino (sal azul). Neste caso, entre os íons de cobre e sulfato há moléculas de água ocupando posições no retículo cristalino como mostra a figura 9.<sup>88</sup>

É de grande importância compreender a estrutura desses sais, uma vez que, o ambiente em que o sal se encontra e a forma que ele se comporta nesse ambiente nos permite compreender alguns fatores como sua solubilidade, densidade, dentre outros que serão abordados posteriormente nas próximas seções para o estudo de sistemas aquosos bifásicos.

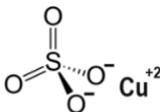
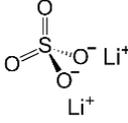
Figura 9: Retículo cristalino do sulfato de cobre pentaidratado



Fonte: Adaptado de HEREDIA, A.S.<sup>88</sup>

Dentre os sais de sulfato, para o presente trabalho, destaca-se o sulfato de cobre pela sua gama de aplicações como por exemplo: bactericida, aditivos em alimentos, em tintas, eletrólitos para pilhas entre outras.<sup>88</sup> Outro sal inorgânico, da mesma classe, que foi objeto de estudo dessa pesquisa foi o sulfato de lítio que também apresenta aplicações em análises químicas e em processos de oxirredução.<sup>89</sup>

Figura 10: Estruturas químicas: (a) sulfato de cobre (b) sulfato de lítio(c) Dados do sulfato de cobre pentaidratado (d) Dados do sulfato de lítio monoidratado.

	
(a)	(b)
<p>Fórmula empírica: <math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math>            Peso molecular: 249,68 g/mol            Densidade: 2,286 g/mL a 20°C</p>	<p>Fórmula empírica: <math>\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>            Peso molecular: 127,96 g/mol            Densidade: 2,22 g/mL a 20°C</p>
(c)	(d)

Fonte: Adaptado de HEREDIA A.<sup>88</sup>

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção um levantamento bibliográfico sobre Sistemas Aquosos Bifásicos, tema central do trabalho, será apresentado. Aspectos relacionados à definição, descoberta e evolução histórica do desenvolvimento de pesquisa envolvendo esta temática, principais tipos de SABs, modelagem, bem como aspectos teóricos sobre a representação do diagrama de fases que expressam o comportamento de equilíbrio líquido-líquido estabelecido nesses sistemas serão abordados nesta seção.

#### 3.1 Definição de Sistemas Aquosos Bifásicos

Sistema aquoso bifásico (SAB) tradicionalmente refere-se a uma mistura ternária ou pseudo-ternária que, sob determinada condição controlada de temperatura, pressão e composição, leva ao estabelecimento de um equilíbrio líquido-líquido no qual o componente majoritário das fases é a água. Também são conhecidas misturas aquosas binárias, envolvendo surfactantes, que formam SABs a partir de um processo induzido pelo aumento da temperatura. Devido a característica de separar fasessem usar solventes orgânicos, há décadas os SABs estão sendo expressivamente usados com processos de separação envolvendo íons,<sup>90</sup> pequenas moléculas,<sup>91</sup> macromoléculas,<sup>92</sup> e diversos biomateriais,<sup>93</sup> como vírus<sup>94</sup> e organelas celulares.<sup>95</sup> Muitos trabalhos relatam a aplicação de SAB com processos de clarificação,<sup>96</sup> concentração<sup>97</sup> e purificação,<sup>98</sup> possibilitando a obtenção de elevados rendimentos, além de recuperação de materiais e posteriormente aumento de escala.<sup>99</sup>

Os primeiros SABs relatados na literatura que datam do final do século XIX e início do século XX, foram baseados, principalmente em misturas envolvendo soluções aquosas de dois polímeros distintos. Posteriormente, principalmente a partir da década de 1950 com o pioneiro trabalho de Albertsson buscando aplicar SABs em purificação de proteínas, foram relatados vários SABs baseados em misturas de polímero + sal + água. Esses são os SABs mais relatados na literatura. Com o passar das décadas outras combinações entre diferentes componentes formadores de SAB também foram relatadas, entre elas pode-se citar SABs baseados em surfactantes + polímeros, surfactantes + sais, e mais recentemente, em 2003, foi relatado o primeiro SAB baseado em líquido iônico.<sup>100</sup>

Os SABs baseados em misturas de polímeros ou polímero+sal têm sido explorados, já há algum tempo, como metodologia de extração, purificação e/ou pré-concentração de diversos

materiais (em especial biomateriais) por apresentarem características vantajosas quando comparados com as técnicas convencionais de separação que usam solventes orgânicos tóxicos, voláteis e inflamáveis. O elevado teor de água nas fases desses sistemas (que chegam a apresentar valores de 80 a 90% em fração mássica de água), a possibilidade de aumento de escala, que possibilita aplicação industrial, o uso de materiais menos tóxicos e que podem ser reciclados, são algumas das principais características que chamam a atenção de pesquisadores e empreendedores para estes sistemas.<sup>101</sup> Particularmente o elevado teor de água nas fases propicia um ambiente ameno, que mimetiza o ambiente biológico, para materiais de origem biológica, o que possibilita recuperação desses materiais em processos de separação com manutenção da atividade biológica. Também, o potencial desenvolvimento de novas metodologias de separação, a partir do uso de SABs, que podem substituir processos tradicionais que causam impacto ao ambiente tem gerado grande interesse em pesquisadores que trabalham com o desenvolvimento de pesquisas no contexto da Química Verde.<sup>102</sup>

### **3.2 Histórico dos Sistemas Aquosos Bifásicos**

Os primeiros relatos de um sistema aquoso bifásico foram feitos pelo microbiologista holandês Martinus Beijerinck em 1896, que misturou gelatina e ágar para realizar seus experimentos com culturas de microrganismos. Ele observou que ao se misturar soluções aquosas de gelatina e ágar, ou gelatina e amido solúvel, havia a formação de duas fases líquidas. No relato superficial desse fenômeno foi destacado que a fase inferior era rica em ágar e a fase superior rica em gelatina.<sup>103</sup>

Posteriormente, Ostwald e Hertel<sup>103</sup> conduziram o primeiro estudo sistemático sobre o comportamento de fases desses sistemas e verificaram que amidos provenientes de fontes distintas (arroz, milho, etc.), isto é, possuindo diferentes proporções de amilase e amilopectina em sua composição, formavam SABs além de produzirem diferentes diagramas de fases. Em suas conclusões, Ostwald e Hertel destacam a forte influência que a utilização de diferentes tipos de amido produziu no comportamento das fases em equilíbrio.

Em 1947, Dobry e Boyer-Kawenoki motivados a descobrirem mais sobre o processo de separação de fases nesse tipo de sistema, avaliaram a capacidade de diversos polímeros, combinados aos pares com um solvente (água e solventes orgânicos foram utilizados), em estabelecer um equilíbrio líquido-líquido. Em seus estudos constataram que dos 35 pares de macromoléculas estudados, apenas 4 não produziram a formação de sistemas bifásicos e concluíram que a formação de SABs, sob as condições avaliadas, era uma regra geral.

Contudo, foi a partir da década de 1950, com trabalhos de Albertsson<sup>103</sup> que a linha de pesquisa envolvendo caracterização e aplicação de SABs se estabeleceu. Albertsson foi o primeiro a aplicar SABs, com sucesso, para separar proteínas. Ele foi hábil em perceber que o estabelecimento de duas fases ricas em água em contato tornava esses sistemas promissores para recuperar biomateriais mantendo sua estrutura nativa. Ao testar o comportamento de partição de uma proteína inserida no SAB ele observou que a distribuição da biomolécula foi desigual entre fases. Esse resultado impactou bastante a comunidade científica na época, pois a extração/purificação de materiais de origem biológica são, ainda hoje, desafios em várias áreas de investigação.

A partir de então foram vários os trabalhos publicados envolvendo a aplicação de SABs na separação de uma enorme gama de materiais biológicos, desde proteínas até células, como relata Merchuk.<sup>104</sup> Nas décadas de 70 à 90 as pesquisas de SABs cresceram bastante sendo relatados novos SABs formados por polímeros, sais, surfactantes e várias novas aplicações. Basicamente os trabalhos nesse período se concentraram, na sua maior parte, em relatar a caracterização do equilíbrio líquido-líquido de novos SABs e também situações de aplicação em processos de separação de analitos (íons, pequenas moléculas, proteínas, enzimas, organelas celulares, bactérias e outros biomateriais). Numa escala menor surgem trabalhos dedicados à estabelecer modelos teóricos,<sup>105</sup> empíricos<sup>106</sup> e equações de correlações de dados<sup>107</sup> para o melhor entendimento do equilíbrio líquido-líquido e do comportamento de partição de diferentes solutos nesses sistemas. A questão fundamental sobre “o porquê os SABs se formam” ainda é um desafio atual. A existência de poucos artigos que atacam diretamente essa questão demonstra a complexidade do tema. Paradoxalmente, embora seja relativamente simples preparar um SAB em laboratório ou na indústria, pois envolve o emprego de poucas operações unitárias, em virtude da enorme quantidade de variáveis que afetam o equilíbrio líquido-líquido torna-se muito difícil compreender, prever e controlar processos envolvendo aplicação de SABs.<sup>108</sup>

Em 2003, Rogers<sup>109</sup> e seus colaboradores descreveram o uso, pela primeira vez, de um SAB baseado em líquido iônico (SABLI). Eles utilizaram soluções de sais inorgânicos, como por exemplo, o  $K_3PO_4$  em contato com o líquido iônico 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([C<sub>4</sub>mim]Cl) para formar o SAB. Devido ao intrincado equilíbrio iônico que se estabelece entre as fases, eles usaram materiais (sais e líquido iônico) marcados isotopicamente para avaliar em qual extensão ocorria a troca dos pares iônicos originais entre as fases. Com os resultados eles concluíram que a extensão da troca iônica era pequena e ficava abaixo do erro experimental das técnicas de análise quantitativas empregadas. Nos anos seguintes, vários outros equilíbrios líquido-líquidos envolvendo SABLIs foram relatados bem como a sua aplicação em processos

de separação.<sup>110-113</sup> Mais recentemente, em meados de 2017, foi relatada a obtenção de sistemas aquosos bifásicos baseados em líquidos iônicos magnéticos SABLIMS.<sup>114</sup>

No âmbito das aplicações mais recentes desses sistemas, SABLIs têm apresentado êxito na purificação de diversos analitos como pequenas moléculas,<sup>115</sup> aminoácidos,<sup>116</sup> proteínas,<sup>117</sup> compostos aromáticos,<sup>118</sup> metais.<sup>119</sup> Mais especificamente os LI contendo o cátion imidazólio têm sido muito investigados nesses sistemas,<sup>120</sup> um dos motivos é que eles apresentam vantagens na sua taxa de recuperação de biomoléculas quando se compara com os sistemas tradicionais. A tabela 2 apresenta algumas aplicações recentes desses SABLIs.

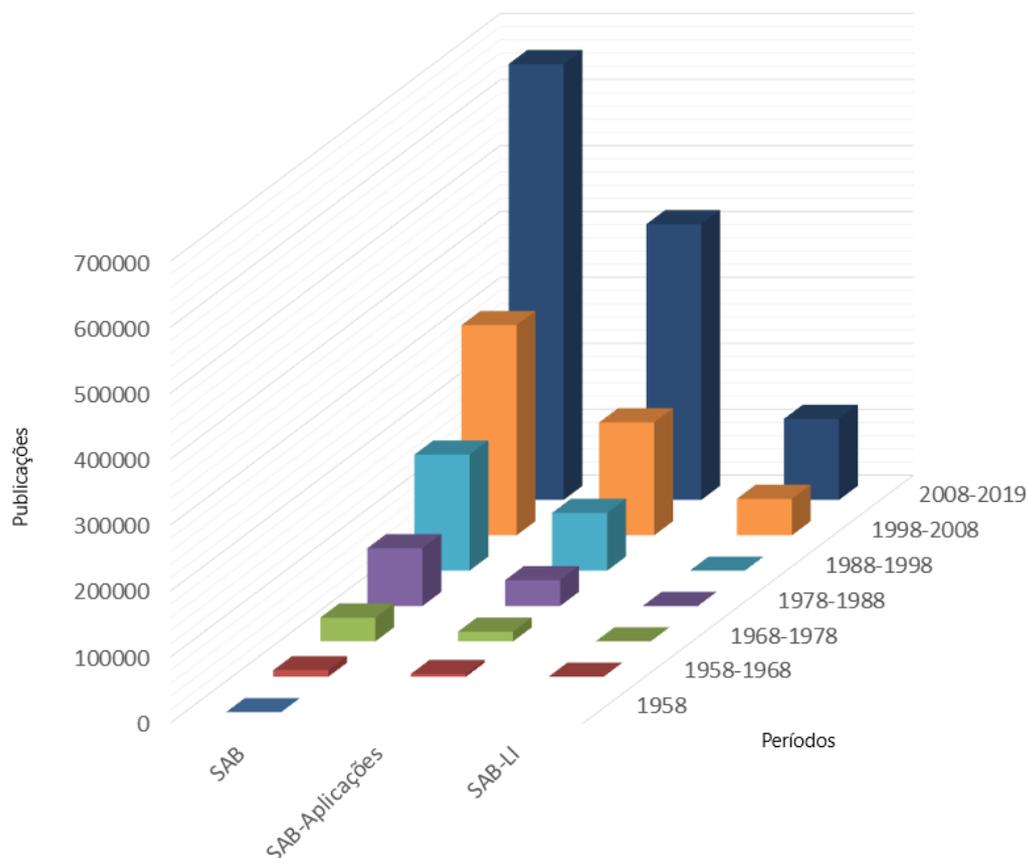
Tabela 2: Exemplos de alguns SABLIs e suas aplicações.

SABLIs	Aplicações	Materiais	Referência
Líquido Iônico- Aminoácidos	Partição de biomoléculas	[C <sub>4</sub> min][C(CN) <sub>3</sub> ] + água / glicina; isoleucina; lisina	Dominguez-Perez 2009
Líquido Iônico -Sal Inorgânico	Separação de biomateriais	[C <sub>4</sub> min]Cl + K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + água / Tryptofano e β caroteno	Louros 2010
Líquido Iônico Carboidratos	– Processos de partição	[C <sub>4</sub> min]Cl + D-Maltitol	Freire, 2011
Líquido Iônico Biomoléculas	- Funcionalização de LI - aminoácidos e partição	[N <sub>1111</sub> ][Gly] + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + água e citocromo c.	Wu, et al, 2013
Líquido Iônico-Água	Hidrólise enzimática de antibióticos	[TBP][Tf-ILe] + água + 6 aminoácido-penicilina.	Mai, N. L., Koo, Y.-M., 2014
Sal Inorgânico- Líquido Iônico Magnético	SAB contendo fases com propriedades magnéticas	[TMG][TEMPO-OSO <sub>3</sub> ] + K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + água	Yao, 2018

Fonte: Do autor

A evolução das pesquisas envolvendo SABs, suas aplicações e SABLIs, desde o pioneiro trabalho de Albertsson<sup>103</sup> pode ser visualizada na figura 8. A figura mostra que só na última década (2008 à 2019) ocorreram mais de 600.000 publicações na área. O último levantamento realizado em dezembro de 2019 na base do *Science Direct* envolvendo o termo ATPS (do inglês – *Aqueous Two-Phase Systems*). Isto demonstra a enorme atividade neste campo de pesquisa devido ao enorme potencial de aplicação desses sistemas em diversos processos de separação e também, devido à complexidade inerente ao comportamento de fases desses sistemas que impõe desafios e questões que tem impulsionado o desenvolvimento de novos trabalhos.

Figura 11 - Evolução da pesquisa ao longo das últimas 7 décadas sobre a temática dos Sistemas Aquosos Bifásicos.



Fonte: Science Direct

Nota: O gráfico foi construído a partir de consulta realizada na base de dados *Science Direct* com as palavras-chaves: “*Aqueous Two Phase System*”, “*Aqueous Two Phase System + application*” e “*Aqueous Two Phase Systems based in ionic liquid*”.

### 3.3 Caracterização do equilíbrio de fases em SABs

O estudo do comportamento de fases de substâncias puras no contexto termodinâmico, como por exemplo o de novos materiais que frequentemente são relatados na literatura, bem como o de misturas como é o caso de interesse no presente trabalho, leva à representações gráficas que são chamadas diagramas de fases. Esses diagramas correspondem aos esforços de representar através de figuras geométricas regiões de comportamento que um dado material (mistura ou não) apresenta sobre determinadas situações de controle de temperatura, pressão e/ou composição de mistura. Montar diagramas de fases é sempre um trabalho árduo pois depende da capacidade de correlacionar uma grande quantidade de informações experimentais, que tratam das transformações físicas e/ou químicas pelas quais o macroestado do sistema passa, em algumas poucas figuras.<sup>121</sup>

Diagramas de fases tem grande importância em diversas áreas do conhecimento (Geologia, Engenharia, Ciências dos Materiais, Mineralogia, Química entre outras) e, em especial, no meio industrial pois constituem os fundamentos pelos quais diversos tipos de procedimentos são desenvolvidos, como por exemplo, os procedimentos de formulação de alimentos, cosméticos, medicamentos e aqueles envolvidos em procedimentos de separação. No contexto dos processos de separação utiliza-se dos diagramas de fase para: avaliar situações em que duas ou mais substâncias são, ou não, mutuamente miscíveis; descrever a ocorrência de equilíbrios físicos e/ou químicos sobre uma determinada faixa de condições; avaliar situações de estabelecimento de equilíbrios chamados metaestáveis; dentre outras aplicações.

A detecção de uma mudança de fase nem sempre é fácil de ser observada, mesmo para uma substância simples como a água, como informado na seção anterior que tratou sobre o comportamento de fases da água pura.<sup>34</sup> Nesse sentido, vários procedimentos experimentais baseados em técnicas de análise térmica (conjunto de técnicas calorimétricas) e uso de equipamentos especiais como o de células a bigornas de diamante têm sido utilizados para estudar transições de fase em diferentes sistemas. Essas técnicas têm sido muito utilizadas para caracterizar equilíbrio sólido-sólido, mas, como é o caso da calorimetria, também podem ser aplicadas para o estudo do comportamento de fases em SABs.<sup>122</sup> Contudo, a revisão da literatura envolvendo o equilíbrio líquido-líquido em SABs mostra que os diagramas de fase nesta área são principalmente obtidos através de métodos tradicionais da química analítica aplicados na quantificação dos componentes em cada fase envolvida no equilíbrio.<sup>123</sup>

Existem várias formas de expressar a dependência do comportamento de fases de materiais, mas em geral, isso é feito através de diagramas bidimensionais (retangulares ou ternários), onde se expressa a dependência entre duas ou três variáveis em condições que as demais fiquem determinadas. Para esse procedimento o uso da chamada regra das fases de Gibbs é essencial. Esta regra informa sobre o número mínimo de variáveis intensivas independentes (chamado de grau de liberdade ou variância) necessárias para especificar completamente o comportamento de fases de um dado sistema em termos do número total de componentes, do número de fases presentes além da pressão e da temperatura. A equação 1 apresenta a regra de Gibbs na sua forma matemática.

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

Onde F, refere-se ao grau de liberdade, C ao número de componentes (que são os constituintes quimicamente independentes presentes no sistema) e P é o número de fases. O número 2 que aparece na equação diz respeito as variáveis intensivas temperatura e pressão que também são importantes para a descrição do comportamento de fases. Portanto, através do uso dessa regra é possível estabelecer as variáveis que devem ser correlacionadas para construção do diagrama

de fases. Nesse sentido, é bastante comum encontrar diagramas do tipo pressão  $\times$  temperatura, pressão  $\times$  composição, temperatura  $\times$  composição, composição  $\times$  composição entre outros, para descrever o comportamento de fases de uma enorme quantidade de materiais.

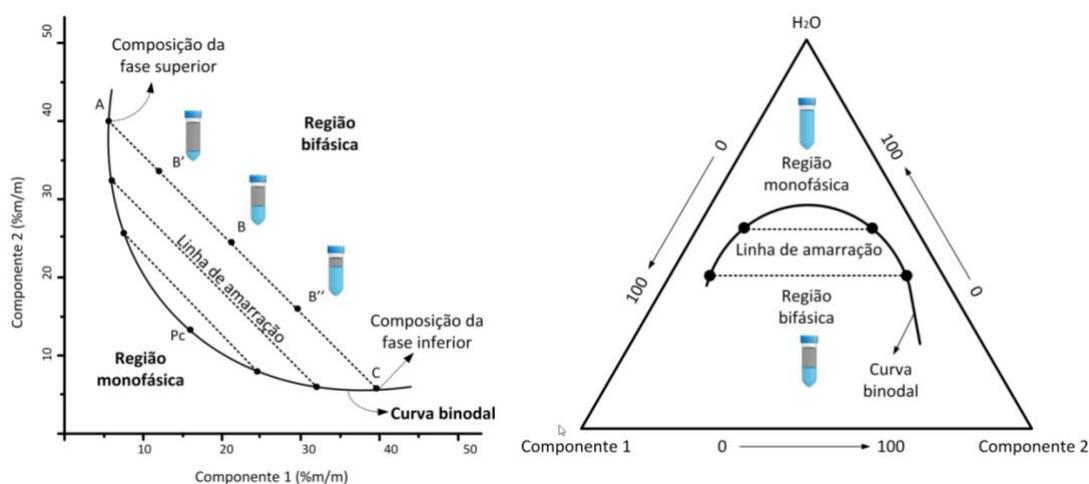
A caracterização do comportamento de fases em SABs é feita através de diagramas de fase expresso como dependência das composições de mistura em condições de pressão e temperatura controlada. Isto porque a regra das fases estabelece que para sistemas contendo 3 componentes e situações que envolvem uma ou duas fases em equilíbrio o grau de liberdade é de 4 e 3, respectivamente. Portanto, no caso mais amplo em que são necessárias 4 variáveis intensivas para caracterizar completamente o comportamento termodinâmico de uma fase contendo 3 componentes, as escolhas sobre as variáveis independentes de controle a serem utilizadas recaem na temperatura, pressão e 2 variáveis de composição. Como informado anteriormente, as representações bidimensionais de diagramas de fases são preferidas por sua maior simplicidade. Então, a estratégia nesse campo de pesquisa consiste em montar vários diagramas bidimensionais composição  $\times$  composição, cada qual numa diferente condição de controle de temperatura. A sobreposição desses diagramas composição  $\times$  composição obtidos em diferentes temperaturas permite avaliar a influência do aumento/diminuição da energia térmica sobre o equilíbrio de fases do sistema. Por fim, duas informações são ainda necessárias para compreensão mais ampla sobre os estudos descritos no presente texto, a primeira é que, como os SABs envolvem equilíbrio em fases condensadas (equilíbrio líquido-líquido) a influência da pressão, em geral, é muito pequena. Nesse sentido, a aplicação rigorosa da regra das fases exige que a pressão seja controlada (trabalha-se com a pressão ambiente do laboratório, que é medida e relatada para cada diagrama) mas não foi considerado a obtenção de diagramas em diferentes condições de pressão. A segunda informação é que a escolha entre diferentes tipos de representações bidimensionais de diagrama é mais uma questão de estilo. Em outras palavras, embora possa parecer que a representação ternária de um diagrama seja mais “completo”, isto é ilusório, pois exatamente as mesmas informações podem ser acessadas na representação retangular para o mesmo diagrama.<sup>124</sup>

Nos diagramas de fases que descrevem o comportamento de equilíbrios líquido-líquidos em SABs aparecem vários elementos que devem ser adequadamente considerados na leitura/interpretação gráfica. Os conceitos aqui envolvidos são os mesmos usados para a descrição de comportamentos de fase em sistemas mais simples, como os que tratam de misturas binárias. Nesse sentido, conceitos como o de linha de amarração (LA), comprimento da linha de amarração (CLA), inclinação da linha de amarração (ILA), pontos de composição de mistura, pontos globais, linha binodal, entre outros são bastante frequentes e serão aqui

brevemente abordados no contexto em que serão utilizados para interpretar os diagramas obtidos no presente trabalho.

Na Figura 12 duas representações esquemáticas bidimensionais para um mesmo diagrama de fase, que expressa um típico comportamento de fases observados em SABs, são apresentados em termos da representação retangular (Figura 12a) e ternária (Figura 12b).<sup>125</sup> As representações são equivalentes e a mesma leitura pode ser realizada em ambos os diagramas. O primeiro destaque na Figura 12a é para a curva de equilíbrio que separa as regiões mono e bifásicas do sistema que é chamada “curva binodal”. A curva binodal é representada por uma linha que conecta vários pontos de composição de misturas homogêneas. Um ponto de composição de mistura informa sobre a quantidade relativa que cada um dos componentes aparece na mistura (sendo homogênea ou não), geralmente, são expressos em percentual mássico. Note que a transição de mistura homogênea para heterogênea é claramente uma função da composição de mistura numa dada temperatura e pressão controladas. Contudo, o diagrama representado na Figura 2 conta apenas uma parte da história já que não permite avaliar a influência do efeito térmico. Ao se obter sucessivos diagramas como esse, cada qual numa temperatura de controle distinta, se torna possível avaliar como a temperatura afeta a posição da curva binodal e, portanto, a transição sistema monofásico-bifásico.

Figura 12- Representação esquemática de um diagrama de fases para um suposto SAB formado por misturas entre os componentes 1 e 2 em meio aquoso, numa dada condição de temperatura e pressão fixa.



(a)	(b)
-----	-----

Fonte: Adaptado de SILVA, L.H.M.<sup>125</sup>

Nota: O mesmo comportamento é mostrado através das representações: (a) em coordenadas retangulares onde o teor de água na mistura é obtido por diferença em relação as demais composições expressas em percentual de fração mássica, e (b) em diagrama ternário.

Outro destaque são as chamadas linhas de amarração mostrados nas Figuras 9a e 9b como segmentos de retas que ligam os pontos de composição de mistura das fases superior e

inferior através do chamado ponto global. Aqui, é preciso atentar-se para o fato de que um ponto de composição de mistura sobre a curva binodal refere-se à um sistema homogêneo (portanto à uma fase específica) enquanto que o ponto global informa sobre a composição total dos componentes num dado SAB (mistura heterogênea). Portanto, a linha de amarração informa exatamente sobre a relação que as variáveis intensivas de composição de cada fase estabelecem no equilíbrio a partir de uma composição de mistura global. Deslocamentos da posição do ponto global sobre a linha de amarração, embora afetem a composição total de mistura, não causam mudanças na composição de mistura das fases inferior e superior, respectivamente. Isso só é possível se considerarmos que, embora as variáveis intensivas (composição de mistura, densidade, etc) das fases não se alterem, as variáveis extensivas mudam. Essa mudança possibilita a aplicação controlada desse equilíbrio líquido-líquido em processos de pré-concentração de analitos.<sup>116</sup> De fato, as massas relativas de cada fase (isto porque as composições foram expressas em percentual mássico) podem ser rigorosamente obtidas a partir da chamada “Regra da alavanca” ou “Regra da balança”. Esta regra, mostrada na equação 2 abaixo, estabelece uma correlação muito simples entre as distâncias relativas entre o ponto de composição global até os pontos de composição das fases inferior ( $l^{inf}$ ) ou superior ( $l^{sup}$ ) com as massas de cada uma das fases, expressas como  $m^{inf}$  e  $m^{sup}$ .

$$m^{inf} l^{inf} = m^{sup} l^{sup} \quad (2)$$

Os parâmetros conhecidos como comprimento da linha de amarração (CLA) e inclinação da linha de amarração são frequentemente usados em correlações teóricas dos dados experimentais. De certa forma, o CLA permite inferir sobre quão distintas são as propriedades intensivas das fases superior e inferior em equilíbrio. No limite em que essas diferenças desaparecem o sistema se torna homogêneo. Nas situações em que essas diferenças são maiores o SAB, *a priori*, deve suportar alterações no equilíbrio provocadas por mudanças na temperatura, ou ainda, como é no caso da aplicação desses sistemas em processos de separação, deve resistir a sofrer transição para sistema monofásico por acréscimo de um soluto durante estudos de partição. Já a ILA informa sobre a dependência entre as quantidades de componentes formadores necessários para formar um SAB. Para uma elevada ILA, por exemplo, menores quantidades do componente expresso no eixo das abscissas é capaz de induzir separação de fases para uma dada quantidade do componente expresso no eixo das ordenadas. Em geral elevadas ILA estão associadas com SABs muito estáveis e com posições das curvas bimodais, nas

diferentes temperaturas, fortemente deslocadas em direção à origem do eixo de coordenadas.<sup>126</sup> As respectivas equações 3 e 4 expressam como o CLA e a ILA são calculadas.<sup>115</sup>

$$CLA = [(w_1^{sup} - w_1^{inf})^2 + (w_2^{sup} - w_2^{inf})^2]^{0.5} \quad (3)$$

$$ILA = \frac{w_1^{sup} - w_1^{inf}}{w_2^{sup} - w_2^{inf}} \quad (4)$$

Onde, nas equações 3 e 4,  $w_1^{sup}$ ,  $w_1^{inf}$ ,  $w_2^{sup}$  e  $w_2^{inf}$  representam as concentrações do componente 1 e do componente 2 expressas em termos das frações mássicas nas fases superior e inferior, respectivamente.

### 3.4 Termodinâmica aplicada aos SABs

Devido ao elevado interesse nos SABs como técnica de separação várias equações empíricas e físicas, bem como diferentes modelos, têm sido aplicadas para descrever os equilíbrios líquido-líquido que ocorrem nesses sistemas. Em grande parte, essas modelagens são realizadas com base em premissas da termodinâmica de misturas. Vários modelos específicos aplicados ao tratamento de misturas binárias têm sido modificados para tratar dados experimentos relacionados aos diferentes tipos de SABs. Sendo que as primeiras abordagens desenvolvidas para este propósito incluem a equação de Othmer-Tobias,<sup>127</sup> a equação de Bancroft,<sup>128</sup> e a equação virial osmótica por Edmond e Ogston.<sup>129</sup> As equações de Othmer-Tobias e de Bancroft realizam uma correlação teórica dos dados experimentais de equilíbrio (linha de amarração) através de expressões paramétricas dependentes de dois parâmetros ajustáveis por SAB. O uso dessas expressões permite, primeiramente, avaliar o balanço de massa expresso pelos dados experimentais, mas também permitem prever outras linhas de amarração que não foram determinadas experimentalmente e com isso amplia o conhecimento sobre o comportamento de fases dos SABs avaliados. Ajustes voltados para a representação da curva binodal também são frequentes nesse campo de pesquisa e são descritos por expressões empíricas usando de um a quatro parâmetros ajustáveis por sistema.<sup>130-131</sup> Já o modelo do virial osmótico é baseado numa equação onde correlaciona três parâmetros de ajuste, relacionados as interações entre pares dos componentes presentes numa fase, para cada sistema sob uma dada condição de controle de composição e temperatura. Nesse mesmo modelo, efeitos dependentes da temperatura podem ser descritos apenas através da adição de um parâmetro de interação

dependente da temperatura, levando a três parâmetros adicionais por sistema, o que leva a um aumento significativo da complexidade do modelo.<sup>132-133</sup>

Contudo, os modelos mais utilizados na modelagem do comportamento de misturas envolvendo SABs são os chamados modelos de coeficiente de atividade.<sup>134</sup>Esses modelos geralmente respondem por três contribuições: interações de curto alcance (NRTL, NRTL estendido, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC), de longo alcance (Debye – Hueckel, Pitzer – Debye – Hueckel) e combinatórias (Flory – Huggins).<sup>135-138</sup>Contudo vários problemas são encontrados para a aplicação desses modelos, à começar por ter que lidar com um grande número de parâmetros de ajustes (que chegam, facilmente, à 12 ou mais parâmetros em modelos como o NRTL). Além disso, os modelos de coeficientes de atividade usados para a modelagem de SABs até o momento não levam em conta as interações associativas, essenciais para a modelagem de soluções aquosas. Outra grande desvantagem de alguns modelos de coeficientes de atividade acima mencionados é que os parâmetros usados para a modelagem geralmente não são diretamente transferíveis para outros sistemas, reduzindo as capacidades preditivas desses modelos de coeficiente de atividade. Além disso, a maioria dos modelos de coeficiente de atividade aplica parâmetros de interação específicos de sal, o que leva a um grande número de parâmetros necessários mesmo para sistemas de modelagem que contenham sais com íons idênticos. Esses modelos têm sido extensivamente utilizados para modelar SABs baseados em polímeros e polímeros + sais, contudo, em relação aos SABs baseados em líquidos iônicos a complexidade imposta pelo complexo equilíbrio iônico envolvido nesses sistemas tem limitado muito a aplicação desses tipos de modelos. Simoni et. al.<sup>139</sup> mencionam serem os primeiros a aplicarem o uso de modelos de coeficientes de atividades (também chamados de modelos de energia de Gibbs em excesso) como NRTL (do inglês, Non-Random Two-Liquid), UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) e o eNRTL (electrolyte-NRTL) para avaliar o equilíbrio líquido-líquido em SABs baseados em líquidos iônicos, isso em 2008, ou seja, relativamente recente. Contudo, nesse trabalho, todo o estudo envolveu avaliar misturas de um líquido iônico + solvente + co-solvente, ou seja, não trataram de SABs formados por LI + sal, os quais apresentam maior complexidade. A dificuldade ainda hoje encontrada em modelar o comportamento de fases em SABs é brevemente discutida em recente trabalho de revisão publicada por Zhang, J. et. al.<sup>140</sup> que aborda de maneira ampla, e sobre o ponto de vista do conhecimento estabelecido, aspectos experimentais e modelos associados à diferentes processos de extração líquido-líquido permitindo ter um panorama geral sobre a evolução das pesquisas nesse campo de investigação.

Nesse sentido, uma possível abordagem para o tratamento do comportamento de misturas apresentados nos SABLIs baseados em misturas envolvendo líquido iônico + sal

inorgânico + água pode ser obtida através da aplicação dos fundamentos da clássica termodinâmica de misturas. Esse tratamento tem como vantagem se basear nas propriedades macroscópicas medidas no laboratório, mas é limitada em estabelecer uma conexão entre o comportamento do microestado com o macroestado. Embora algumas hipóteses possam ser levantadas a partir dos resultados dessa análise.

Baseado na termodinâmica aplicada à SABs deve-se, primeiramente, buscar obter uma expressão para a variação da energia de Gibbs molar padrão de mistura ( $\Delta_{mis}G^o$ ) a partir da análise do processo de mistura. De fato, como o processo de mistura é realizado sob condições de pressão e temperatura controlados esse é o parâmetro de energia a ser usado para representar o comportamento de fases do sistema.<sup>141</sup>

A análise da perspectiva termodinâmica da formação de um SABLII parte da consideração de que ao se misturar os componentes formadores desse sistema haverá uma drástica alteração do ambiente químico no entorno de cada molécula e/ou íon presente no sistema. Essas modificações no microestado do sistema são propagadas e se revelam no comportamento do macroestado. O ponto de partida para representar esse comportamento é o uso das chamadas propriedades parciais molares, que permitem fazer a conexão entre o microestado e o macroestado. Nesse sentido, o  $\Delta_{mis}G^{o,\alpha}$  representa a diferença entre a energia livre de Gibbs padrão dos componentes na solução ( $G_{i,sol}^o$ ) e o somatório da energia livre de Gibbs padrão de cada componente puro ( $G_i^{o,*}$ ) na fase  $\alpha$ ,<sup>1</sup>

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = \sum_i^N G_{i,sol}^o - \sum_i^N G_i^{o,*} \quad (5)$$

Considerando, de forma mais específica, uma dada fase de um SABLII formado pelos componentes líquido iônico (LI), sal inorgânico (S) e água (A) tem-se,

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = (G_{LI,sol}^o + G_{S,sol}^o + G_{A,sol}^o) - (G_{LI}^{o,*} + G_S^{o,*} + G_A^{o,*}) \quad (6)$$

Deve-se destacar aqui que a equação (6) acima pode ainda ser desdobrada em uma maior quantidade de termos se aspectos sobre a dissociação dos sais envolvidos na fase precisarem ser considerados.

Considerando ainda a representação em termos dos potenciais químicos ( $\mu$ ) de cada componente, pode-se reescrever a equação como,

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = (n_{LI}\mu_L^o + n_S\mu_S^o + n_A\mu_A^o) - (n_{LI}\mu_L^{o,*} + n_S\mu_S^{o,*} + n_A\mu_A^{o,*}) \quad (7)$$

Onde o subscrito sol, de solução, foi omitido em prol de uma expressão mais concisa. A equação (7) resulta então em,

---

<sup>1</sup> O símbolo (\*) se refere aos componentes puros

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = n_{LI}(\mu_L^o - \mu_L^{o,*}) + n_S(\mu_S^o - \mu_S^{o,*}) + n_A(\mu_A^o - \mu_A^{o,*}) \quad (8)$$

Como o potencial químico de um componente na solução pode ser expresso como função da composição de mistura (na forma,  $\mu_i^o = \mu_i^{o,*} + RT \ln a_i$ ), pode-se reescrever a equação na forma,

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = nRT \left( \sum_i^3 x_i \ln a_i \right) \quad (9)$$

Ou ainda, considerando o termo de atividade  $a_i$ , expresso como  $a_i = \gamma_i x_i$  tem-se,

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = nRT \left( \sum_i^3 x_i \ln x_i \right) + nRT \left( \sum_i^3 x_i \ln \gamma_i \right) \quad (10)$$

O primeiro termo à direita da equação (10) faz referência ao comportamento de mistura da referência tomada (por exemplo, solução ideal ou solução diluída ideal), enquanto que o segundo termo à direita refere-se aos desvios apresentados pela solução real em relação à referência. Dada a complexidade da mistura considerada e os diferentes tipos de interações envolvidas bem como a elevada concentração em que os componentes aparecem na mistura é fácil perceber que a origem de toda a dificuldade de modelar o comportamento de SABs reside no segundo termo. É sobre ele que recaem os modelos que tentam correlacionar teoricamente os dados de misturas desses sistemas, como por exemplo, os modelos de coeficiente de atividade.

Por fim, o  $\Delta_{mis}G^o$  total referente à mistura (que pode ser homogênea ou heterogênea, ou seja, levar à formação do SAB) é dado por,

$$\Delta_{mis}G^o = \Delta_{mis}G^{o,sup} + \Delta_{mis}G^{o,inf} \quad (11)$$

Onde o termo  $\alpha$ , que antes representava uma fase genérica agora foi substituído pelos termos *sup* (fase superior) e *inf* (fase inferior). Portanto, a formação de um dado SAB a partir da mistura dos componentes requer que

$$\Delta_{mis}G^o > \Delta_{SAB}G^o < \sum_i^3 G_i^{o,*} \quad (12)$$

Onde  $\Delta_{SAB}G^o$  representa a energia livre de Gibbs molar padrão de formação do SAB.

A abordagem aqui foi geral e teve como pretensão destacar dois pontos: primeiro, como aspectos gerais sobre a formação de SABs podem ser explorados termodinamicamente e, em segundo, destacar a complexidade envolvida nesse tratamento.

#### 4 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo geral desse trabalho foi caracterizar de forma ampla o comportamento de fases de SABs baseados no líquido iônico [Bmim]BF<sub>4</sub> e nos sais inorgânicos CuSO<sub>4</sub>e Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tanto sob o ponto de vista termodinâmico quanto do ponto de vista microscópico através da avaliação das interações estabelecidas entre os componentes nas fases em equilíbrio.

Os objetivos específicos foram:

- a) Obtenção de curvas spinodais e bimodais para SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais sulfato (Cu<sup>2+</sup> ou Li<sup>+</sup>) condições de controle temperatura;
- b) Caracterização dos equilíbrios envolvidos nesses sistemas (equilíbrio líquido-líquido ou líquido-líquido-sólido) sob diferentes condições de controle de composição e temperatura.
- c) Avaliação do comportamento de fase a partir da construção e análise dos diagramas de fase obtidos sob a perspectiva da influência da temperatura e da composição de mistura;
- d) Aplicação de equações de correlação e modelos termodinâmicos de mistura para avaliar e ampliar a compreensão sobre o comportamento de fase dos SABs investigados.
- e) Realizar ampla comparação sobre a influência de diferentes sais sulfatos em induzir o processo de separação de fases e seus impactos no equilíbrio líquido-líquido estabelecido.
- f) Estabelecer o papel das forças motrizes (entálpicas e/ou entrópicas) para o processo de separação de fases nos SABLIs investigados.

## 5 METODOLOGIA

Os materiais utilizados e os aspectos metodológicos utilizados no estudo do comportamento de fases dos SABs baseados no líquido iônico [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais sulfato (Cu<sup>2+</sup> ou Li<sup>+</sup>) + água são abordados na presente seção.

### 5.1 Materiais

Os materiais utilizados, bem como as suas especificações de origem e pureza são apresentados na Tabela 3. Os teores de água no [Bmim]BF<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub> em fração de mássica foram determinados utilizando análise termogravimétrica no equipamento de modelo SDTQ600(TA Instruments, EUA) com uma precisão 10<sup>-7</sup>g operando com uma taxa de fluxo de gás constante de nitrogênio de 100 mL / min e usando um cadinho de alumina aberto com 10 mm de diâmetro e 2 mm de altura. O método de análise termogravimétrica (do inglês: thermogravimetric analysis - TGA) apresentou boa concordância com o valor citado pelos fornecedores. Em todos os estudos deste trabalho foi utilizada água deionizada Milli-Q (Millipore, EUA) para preparo das soluções.

Tabela 3: Reagentes químicos, pureza, quantidade de água, método de análise para o experimento.

Nome químico/Fórmula Molecular	Pureza (fração mássica)	Quantidade de água (fração mássica)	Análise do teor de água	Método de purificação	Marca
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio / [Bmim]BF <sub>4</sub> ou C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	0,987	0,012	TGA	—	Aldrich (EUA)
Sulfato de cobre penta-hidratado / CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,99	0,359	TGA	—	Merck (Brasil)
Água / H <sub>2</sub> O	-	-	-	Milli-Q (Millipore, EUA)	-

Fonte: Do autor

### 5.2 Parte experimental - Construção das curvas binodais

Para a determinação das curvas binodais o método de titulação turbidimétrica<sup>6</sup> foi usado. Nesse procedimento cerca de 2,0 g de uma solução de estoque de [Bmim]BF<sub>4</sub> (cerca 100w<sub>1</sub> = 90,00) foi titulada com alíquotas de 10 µL de uma solução estoque do CuSO<sub>4</sub> (cerca de 100w<sub>2</sub> = 10,00) até que ocorra a turvação na mistura. Todas as soluções e a água foram mantidas em um banho termostatizado (SOLAB, SL 152/10) de tamanho suficiente para garantir um rigoroso controle de temperatura. A composição da mistura foi registrada e, em seguida, alíquotas de

água de 100  $\mu\text{L}$  foram adicionados à mistura até o completo desaparecimento da turvação. O procedimento foi repetido várias vezes para se obter um conjunto de pontos em cada uma das temperaturas de trabalho (283,15; 298,15 e 313,15)K. O procedimento foi repetido para titular uma solução aquosa concentrada no sal sulfato com o líquido iônico puro. Finalmente, as posições de cada uma das curvas turbidimétricas (curvas de quase-equilíbrio ou curvas spinodais) obtidas foram comparadas com os pontos das binodais obtidos através da análise das fases em equilíbrio nas temperaturas de controle. Desta forma chegou-se à posição da curva de equilíbrio líquido-líquido (curva binodal).

### 5.3 Determinação das Linhas de Amarração

Para estudar o equilíbrio líquido-líquido, 5 diferentes SAB aproximadamente de 8,0 g cada, representando cinco linhas de amarração diferentes, foram montados a partir dos pontos de composição total (pontos globais), escolhidos simetricamente acima da curva binodal (região bifásica). Os SABs foram montados em tubos falcon de 15 mL e mantidos a uma temperatura controlada durante pelo menos 24 horas ou até que as fases se tornaram perfeitamente transparentes. As fases superiores e inferiores dos sistemas foram em seguida coletadas, e as suas composições de misturas foram analisadas.

### 5.4 Construção dos diagramas de fase

Após o equilíbrio de fases ser alcançado as fases, superiores e inferiores dos diferentes SABs montados, foram coletadas e diluídas com água deionizada. Então os teores dos constituintes presentes em cada fase ( $Bmim^+$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cu^{2+} / Li^+$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $H_2O$ ) foram quantificados. O teor do cátion  $Cu^{2+}$  foi determinado usando espectroscopia de absorção atômica (Thermo Scientific, ICE 3000, EUA) no comprimento de onda de 324,8 nm. A concentração do cátion imidazólico ( $Bmim^+$ ) foi determinada por espectroscopia no UV-VIS (PC Shimadzu UV-2401, EUA) no comprimento de onda de 211 nm, o que corresponde à absorção típica do anel imidazólico. O teor de água foi determinado por redução da massa de alíquotas das fases levadas ao aquecimento à 283 K até condição de massa constante. A diferença de massa antes e após o processo de secagem foi utilizada para determinar a massa seca e conseqüentemente o teor de água. O teor de sulfato foi determinado em ambas as fases por turbidimetria, na qual alíquotas foram recolhidas das fases ricas em sal ( $\sim 0,02$  g) e ricas em líquido iônico ( $\sim 0,05$ g), sendo que essas foram diluídas em um fator de aproximadamente  $10^4$  vezes. Em seguida foi adicionado 0,15g de uma solução condicionante além de 0,03g de

BaCl<sub>2</sub> (0,144mmol) em uma alíquota de (~ 3 g) da fase diluída. Essa solução condicionante consistiu em uma mistura contendo 0,08571 g de H<sub>2</sub>O, 0,0180 g de glicerol, 0,0225 g de etanol, 0,0214 g de NaCl e 0,0019 g de HCl. A quantidade de BaCl<sub>2</sub> adicionada na amostra diluída garante um excesso de cátions Ba<sup>2+</sup>, em relação aos ânions sulfato. Após a mistura, todo o sulfato presente na amostra precipita como BaSO<sub>4</sub> insolúvel na forma de uma suspensão coloidal uniforme. Estes aditivos aumentam a estabilidade do BaSO<sub>4</sub> coloidal e permitem a reprodutibilidade na quantificação do íon sulfato. No método turbidimétrico a dispersão da luz é o fenômeno responsável por estabelecer uma relação matemática linear entre a concentração do analito e a transmitância, ou seja, a presença de BaSO<sub>4</sub> insolúvel em suspensão faz com que a luz incidente se espalhe em várias direções e assim a transmitância diminui com o aumento concentração de íons sulfato. A absorvância da suspensão de BaSO<sub>4</sub> foi determinada por espectroscopia de UV-VIS medido a 420 nm (Biochrom Libra 522, EUA) e a concentração de íons sulfato foi determinada por comparação da leitura com uma curva padrão. Todas as medições foram realizadas em triplicada. O conteúdo do ânion tetrafluoroborato foi determinado pela diferença em percentual da fração mássica em relação aos outros constituintes da mistura representada pela equação 13:

$$100w_{BF_4^-} = 100 - 100w_{Bmim^+} - 100w_{Cu^{2+}} - 100w_{SO_4^{2-}} - 100w_w \quad (13)$$

O comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação da linha de amarração (ILA), nas diferentes composições de mistura e temperaturas, foram calculadas usando as equações (1) e (2) descritas anteriormente. Para determinar os parâmetros CLA e ILA e a construção de todos os diagramas de fase ilustrados no presente trabalho, as concentrações de [Bmim]BF<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub> foram consideradas como a soma das concentrações do cátion e do ânion dos respectivos pares de iônicos originais expresso em fração mássica.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

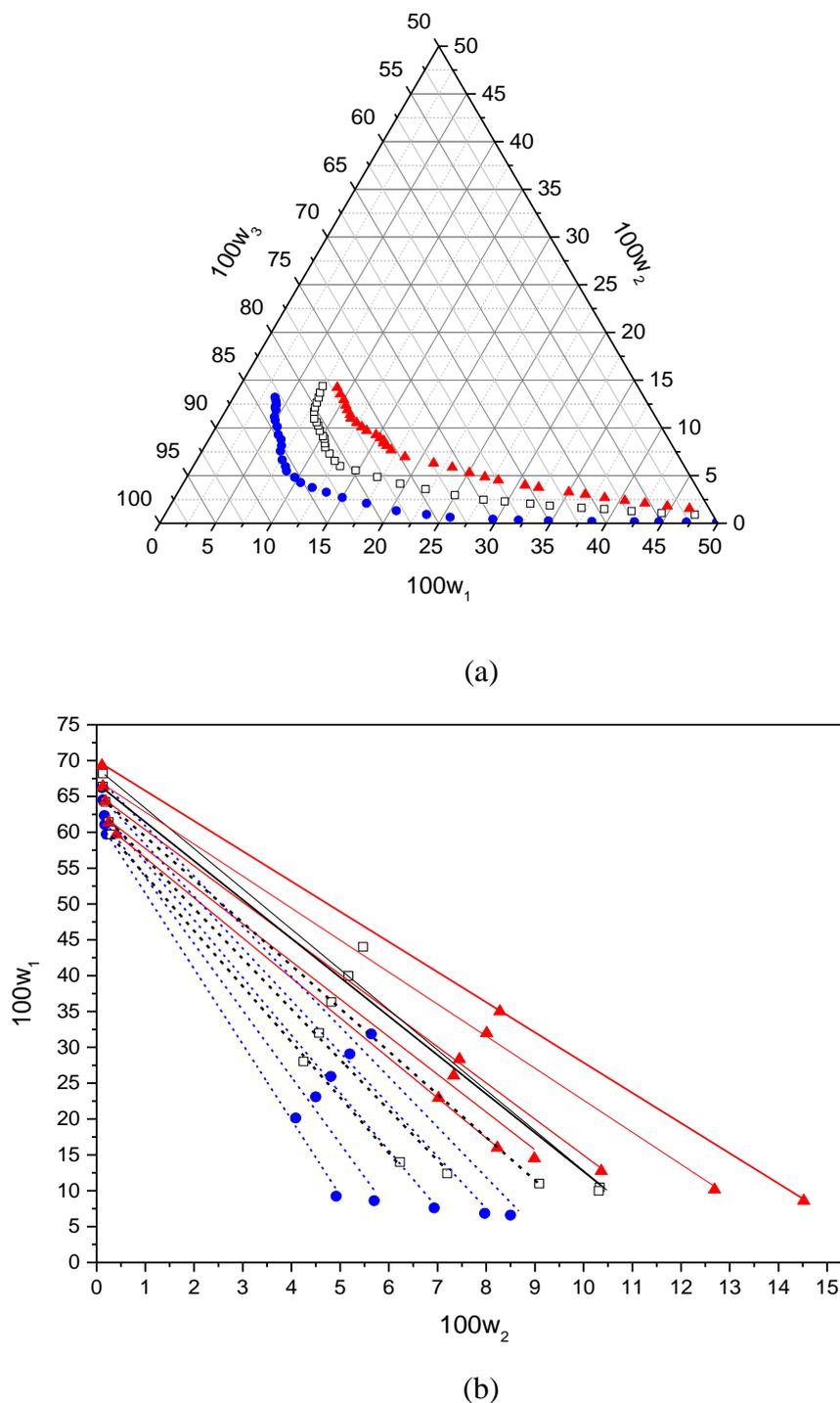
Nessa seção os resultados experimentais obtidos para os SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais sulfato (Cu<sup>2+</sup> ou Li<sup>+</sup>) + H<sub>2</sub>O são apresentados. Na sequência os resultados são discutidos com base na interpretação dos diagramas de fase obtidos. Correlações teóricas usando dados termodinâmicos de hidratação de íons x dados experimentais obtidos experimentalmente para diversos SABLIs baseados em diferentes sais sulfatos também e apresentado buscando um entendimento mais amplo sobre a influência dos cátions na formação desses SABs.

### 6.1 Diagramas de fase e de equilíbrio líquido-líquido do sistema formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + água

Dados experimentais e curvas binodais do equilíbrio líquido-líquido para SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + CuSO<sub>4</sub> (2) + água (3) nas temperaturas de T = (283,15; 298,15; e 313,15) K são apresentados na Figura 13 e nas tabelas 4 e 5, respectivamente, onde LA refere-se à linha de amarração, CLA refere-se ao comprimento da linha de amarração e os dados de composição estão apresentados em porcentagem da fração mássica (100w).

Na Figura 13 é observada que a diminuição da temperatura conduz a um aumento significativo na área bifásica do diagrama. Devido ao aumento dessa área o valor absoluto de ILA e CLA aumentam para cada linha de amarração quando a temperatura diminui, como pode ser visto na Tabela 4. Esta tendência está diretamente relacionada com a diminuição da solubilidade de [Bmim]BF<sub>4</sub> e do CuSO<sub>4</sub> em água com redução da temperatura e indica que a separação de fases para tais sistemas é exotérmica. Fenômenos semelhantes têm sido relatados para SAB formado por misturas de PEG + eletrólito aquoso.<sup>101</sup> As cinco LA que aparecem tracejadas na temperatura de 283,15K (em azul) e as primeiras 3 linhas tracejadas em 298,15K (em preto) referem-se à ocorrência de inversão de fase. Em ambos os diagramas as concentrações são expressas como porcentagem de fração mássica.

Figura 13 - Efeito da temperatura sobre as composições de fases de equilíbrio para os SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + CuSO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3). (●) 283,15, (□) 298,15, e (▲) 313,15 K. As linhas tracejadas se referem a inversão de fases



Fonte: Do autor

Nota: (a) Representação em diagrama ternário de curvas binodais e (b) Representação em diagrama retangular dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 4. Dados de equilíbrio para o SAB formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + CuSO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) nas temperaturas de (283,15, 298,15, e 313,15) K e à pressão atmosférica ≈ 94 kPa<sup>a</sup>.

LA	CLA	ILA	Ponto Global			Fase superior <sup>b</sup>					Fase inferior <sup>b</sup>				
			100w <sub>[Bmim]</sub>	100w <sub>CuSO<sub>4</sub></sub>	100w <sub>w</sub>	100w <sub>Bmim<sup>+</sup></sub>	100w <sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>	100w <sub>Cu<sup>2+</sup></sub>	100w <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	100w <sub>w</sub>	100w <sub>Bmim<sup>+</sup></sub>	100w <sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>	100w <sub>Cu<sup>2+</sup></sub>	100w <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	100w <sub>w</sub>
283,15 K															
1	50,71	-10,70	20,14	4,09	75,77	5,59	3,64	1,90	302	85,54	36,70	23,02	0,10	0,10	3996
2	52,76	-9,49	23,09	450	72,42	5,28	3,32	2,23	3,47	85,90	37,65	23,42	0,07	0,10	38,68
3	55,14	-8,08	25,94	4,81	6925	4,73	2,88	2,80	4,13	85,20	38,25	24,08	0,06	0,10	37,52
4 <sup>c</sup>	58,17	-7,53	29,07	5,20	65,73	4,25	2,60	3,19	4,60	84,62	39,64	24,87	0,06	0,07	35,38
5 <sup>c</sup>	60,22	-7,11	31,86	5,64	62,50	3,96	2,63	3,37	5,13	85,41	40,63	25,59	0,04	0,07	33,67
298,15 K															
1	4608	-7,71	28,03	4,25	67,72	8,68	5,33	2,45	3,78	79,76	36,72	22,99	0,12	0,18	39,99
2	49,51	-7,05	32,00	4,57	63,43	7,63	4,78	2,90	4,30	80,39	37,67	23,76	0,09	0,16	38,32
3 <sup>c</sup>	53,98	-5,98	36,34	4,82	58,84	6,72	4,28	3,44	5,65	7885	39,64	24,60	0,08	0,10	35,58
4 <sup>c</sup>	56,83	-5,48	39,97	5,17	54,86	40,84	25,54	0,05	0,08	33,49	6,37	4,10	4,01	6,32	79,21
5 <sup>c</sup>	59,10	-5,72	44,01	5,47	50,52	41,11	27,09	0,03	0,10	31,67	621	3,77	400	6,31	80,18
313,15 K															
1	44,42	-5,59	22,94	7,02	70,04	36,93	22,78	0,15	0,26	39,88	9,92	6,06	3,27	4,96	75,78
2	48,39	-5,23	26,06	7,33	66,61	37,40	23,98	0,13	0,12	38,37	8,53	5,32	3,89	5,44	76,36
3	53,38	-4,85	28,34	7,45	64,21	39,63	24,70	0,07	0,11	35,49	7,34	4,71	4,42	6,54	76,99
4	57,70	-4,43	31,98	8,01	60,01	40,99	25,43	0,06	0,07	33,45	6,27	3,87	5,11	7,73	77,01
5	62,40	-4,21	35,01	8,28	56,71	41,88	27,41	0,02	0,09	3,60	5,33	3,25	5,78	8,74	77,01

Fonte: Do Autor

Nota: <sup>a</sup>As incertezas calculadas para temperatura e pressão são: K e, respectivamente.  $\sigma u(T) = 0.05$   $u(p) = 0.5$  kPa

<sup>b</sup> 100w<sub>Bmim<sup>+</sup></sub>, 100w<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>, 100w<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> e 100w<sub>w</sub> representam a fração mássica de cada constituinte determinados experimentalmente com incerteza padrão relativa de  $u_r(w_{Bmim^+}) = u(w_{Bmim^+})/w_{Bmim^+} = 0,012$ ;  $u_r(w_{Cu^{2+}}) = u(w_{Cu^{2+}})/w_{Cu^{2+}} = 0,009$ ,  $u_r(w_{SO_4^{2-}}) = u(w_{SO_4^{2-}})/w_{SO_4^{2-}} = 0,031$  e  $u_r(w_w) = u(w_w)/w_w = 0,0012$ . A incerteza para o 100w<sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> foi obtida através de sua propagação, uma vez que a composição foi calculada pelo balanço de massas. Assim, a incerteza padrão relativa é  $u_r(w_{BF_4^-}) = u(w_{BF_4^-})/w_{BF_4^-} = 0,058$ . O comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação linha de amarração (ILA) foram calculadas a partir das equações (3) e (4), respectivamente.

<sup>c</sup> A precipitação de cristais sólidos foi verificada na 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> linhas de amarração na temperatura de 283,15K e 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> linhas de amarração a 298,15 K. As composição do cristal precipitado em todos foram calculadas por: 100w<sub>[Bmim]BF<sub>4</sub></sub>=0,00; 100w<sub>CuSO<sub>4</sub></sub>=63,92 e 100w<sub>w</sub>=36,08; o que representa a formação de cristais de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O.

Tabela - 5. Dados das binodais [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + CuSO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) nas temperaturas de (283,15, 298,15, e 313,15) K e à pressão atmosférica ( $a \approx 94 \text{ kPa}$ )<sup>a</sup>.

283,15 K		298,15 K		313,15 K	
$100w_1^b$	$100w_2$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_1$	$100w_2$
69,66	0,06	69,66	0,06	68,41	0,21
60,12	0,08	66,81	0,12	58,15	0,44
52,87	0,1	64,18	0,18	55,6	0,61
49,83	0,12	61,75	0,23	53,27	0,78
47,13	0,13	59,3	0,32	51,06	1,02
44,64	0,17	56,84	0,47	48,78	1,3
42,45	0,18	54,76	0,55	46,7	1,54
38,62	0,21	52,82	0,63	44,58	1,8
34,7	0,26	51,02	0,7	42,43	2,1
31,98	0,34	47,49	0,91	40,48	2,38
29,63	0,43	44,42	1,09	38,53	2,69
25,7	0,64	41,63	1,29	36,61	3,02
23,44	0,93	39,08	1,5	35,01	3,28
20,53	1,33	36,98	1,62	32,07	3,77
17,47	2,10	34,02	1,86	30,73	4,00
15,01	2,71	32,18	2,06	28,08	4,53
13,3	3,26	29,76	2,31	26,71	4,85
11,78	3,76	27,77	2,48	25,1	5,30
10,48	4,28	24,96	2,96	23,27	5,87
9,67	4,83	22,02	3,59	21,39	6,30
8,62	5,49	19,46	4,16	18,49	6,96
8,28	5,97	17,06	4,86	16,89	7,68
7,65	6,65	14,78	5,56	16,26	8,15
7,02	7,58	13,16	6,00	15,82	8,42
6,84	8,14	12,42	6,54	15,75	8,66
6,47	8,79	11,55	7,32	15,26	8,96
5,98	9,28	10,85	7,97	14,73	9,29
5,46	10,13	10,61	8,39	13,69	9,72
4,94	10,79	10,33	8,87	13,06	10,11
4,71	11,15	10,07	9,13	12,37	10,54
4,48	11,87	9,50	9,69	11,62	11,00
4,26	12,17	9,09	10,25	11,37	11,4
4,24	12,44	8,76	10,6	10,87	11,89
3,99	12,83	8,37	10,97	10,49	12,38
3,72	13,22	7,99	11,70	10,03	12,94
		7,83	12,15	9,42	13,54
		7,75	12,64	8,79	14,23
		7,66	13,17		
		7,52	13,69		
		7,41	14,38		

Fonte: Do Autor

Nota: <sup>a</sup> Incerteza padrão  $\sigma$  para a temperatura e pressão são respectivamente:  $u(T) = 0.05K$   $u(p) = 0.5 \text{ kPa}$

<sup>b</sup>  $100w_1$  e  $100w_2$  representam a fração mássica de [Bmim]BF<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub> respectivamente e a incerteza relativa associada:  $u_r(w_{[\text{Bmim}]\text{BF}_4}) = u(w_{[\text{Bmim}]\text{BF}_4})/w_{[\text{Bmim}]\text{BF}_4} = 0,058$  e  $u_r(w_{\text{CuSO}_4}) = u(w_{\text{CuSO}_4})/w_{\text{CuSO}_4} = 0,031$ .

Outra característica observada no SAB formado por sulfato de cobre, já descrita em sistemas contendo outros cátions com o mesmo número de oxidação ( $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ), é a ocorrência de inversão de fase em temperaturas mais baixas. Nestes casos, a fase mais densa que é enriquecida em líquido iônico. Além disso, no sistema formado com  $CuSO_4$ , um equilíbrio líquido-líquido-sólido foi estabelecido com a ocorrência de precipitação de sulfato de cobre, verificou-se a formação e crescimento de cristais de  $CuSO_4$  pentaidratados nas fases ricas desse sal a temperaturas de 283,15K e 298,15 K. Mais uma vez, este comportamento pode ser explicado em termos da diminuição da solubilidade de  $CuSO_4$  com a diminuição da temperatura. Observa-se na Figura 10 b, que as concentrações de  $CuSO_4$  na fase rica em sal para linhas de amarração 4 e 5 (283,15K) e 5 (298,15K) estão abaixo da solubilidade máxima observada para este sal. Isto indica que a presença do líquido iônico diminui ainda mais a solubilidade do sulfato de cobre na fase e a concentração de saturação do  $CuSO_4$ , nas fases é atingida em valores menores. O excesso de sal forma um precipitado e isso pode ser observado durante a permanência do sistema no banho. Há a formação de um cristal azul de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , como verificado por análise termogravimétrica.

Outro fator importante foi verificar se o equilíbrio iônico se estabelece entre as fases nesses sistemas formados por  $CuSO_4 + [Bmim]BF_4 + H_2O$  em temperaturas diferentes. As evidências das trocas de íons, entre as fases em equilíbrio, dos cátions e ânions presentes ( $[Bmim]BF_4$  e  $CuSO_4$ ) foram quantificadas e mostradas na tabela 4 e na figura 14. Na tabela 4 as concentrações estão representadas em porcentagem de fração mássica para cada íon e de água presente nas fases superior e inferior. Deve notar-se que dos 5 constituintes presentes na fase, apenas o teor de  $Bmim^+$  foi determinado considerando a diferença em relação ao conteúdo total de fase. A margem de erro foi obtida através da propagação de incerteza ( $\varepsilon$ ), uma vez que a composição de  $Bmim^+$  foi obtida pelo balanço de massas. Com os dados de composição foi possível verificar a eletroneutralidade das fases representada pela equação 14,

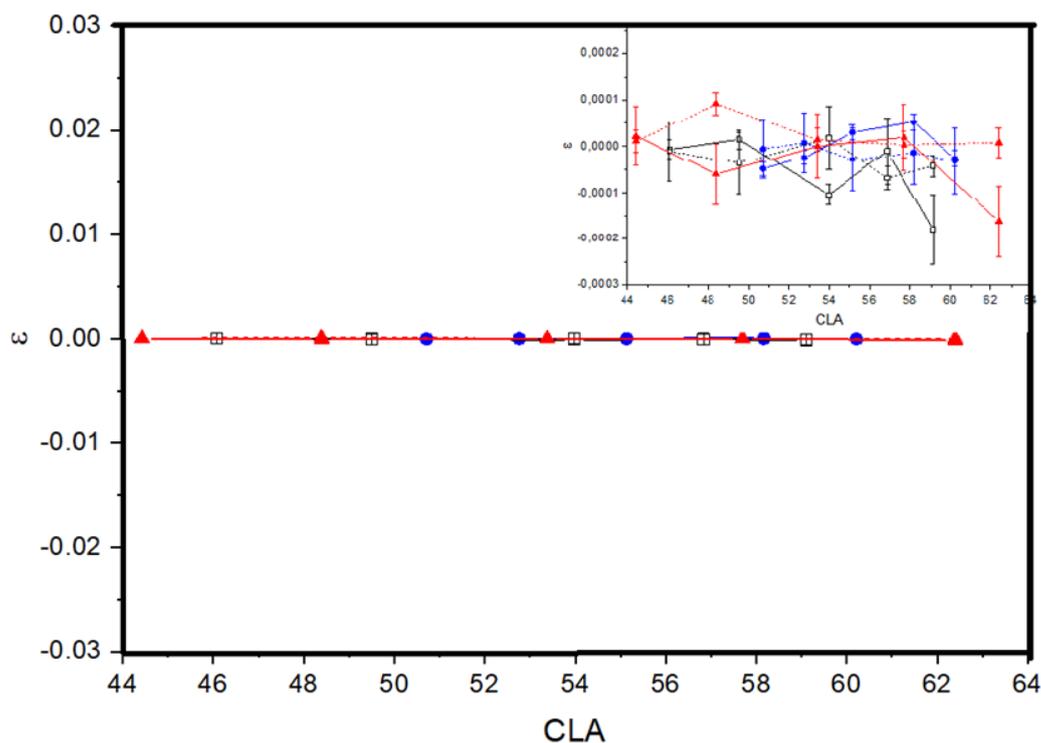
$$\varepsilon^\alpha = \frac{w_{Bmim^+}^\alpha}{M_{Bmim^+}} + 2 \frac{w_{Cu^{2+}}^\alpha}{M_{Cu^{2+}}} - \frac{w_{BF_4^-}^\alpha}{M_{BF_4^-}} - 2 \frac{w_{SO_4^{2-}}^\alpha}{M_{SO_4^{2-}}}. \quad (14)$$

em,  $\alpha$  corresponde à fase superior ou da fase inferior. Devido à condição eletroneutralidade espera-se que o valor  $\varepsilon$  seja zero o que conclui que isso ocorra dentro da margem de incerteza dada por:

$$u\varepsilon^\alpha \approx \sqrt{\left(\frac{u_r(w_{Bmin^+})w_{Bmin^+}^\alpha}{M_{Bmin^+}}\right)^2 + \left(2\frac{u_r(w_{Cu^{2+}})w_{Cu^{2+}}^\alpha}{M_{Cu^{2+}}}\right)^2 + \left(\frac{u_r(w_{BF_4^-})w_{BF_4^-}^\alpha}{M_{BF_4^-}}\right)^2 + \left(2\frac{u_r(w_{SO_4^{2-}})w_{SO_4^{2-}}^\alpha}{M_{SO_4^{2-}}}\right)^2} \quad (15)$$

A Figura 14 mostra os valores de  $\varepsilon$  nas fases superiores e inferiores em função do comprimento das linhas de amarração nas temperaturas diferentes, onde pode ser observado que em todos os casos os valores, nas diferentes fases e temperaturas, são muito próximos de zero. Em geral, os valores de  $\varepsilon$  são aproximadamente iguais ou menores que 3,4 ue,

Figura 14 - A eletroneutralidade nas fases superiores e inferiores em função do comprimento das linhas de amarração nas diferentes temperaturas.



Fonte: Do autor

Nota: A linha contínua e a linha tracejada representam a eletroneutralidade nas fases. Os símbolos (●), (□) e (▲) foram utilizados para representar esse comportamento em 283,15; 298,15 e 313,15K, respectivamente. No canto direito superior a escala foi ampliada 100 vezes.

Com exceção de alguns pontos onde o valor sofreu desvios de até 12. Contudo, mesmo nestes casos, observa-se que a eletroneutralidade está muito perto de zero, o que permite afirmar que a extensão da troca iônica dos sais [Bmim]BF<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub> entre as fases é muito pequena, sendo assim comparando os dados obtidos a partir da estequiometria de dissociação dos sais em cada fase, verificou-se que a condição de eletroneutralidade está sendo mantida.

Avaliou-se também o comportamento de partição dos componentes de SAB formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + água ao longo das linhas de amarração nas diferentes temperaturas. Neste trabalho calculou-se a razão de distribuição ( $D_i$ ), de cada um dos cinco componentes entre as fases.

O conceito termodinâmico que serviu como referência para fazer esse estudo está descrito através equação 16 de Gibbs-Duhem, em que suas deduções anteriores estão detalhadas na seção 2.6 deste trabalho. Nesta equação consideramos que uma mistura contendo 5 constituintes presentes numa fase de um sistema aquoso bifásico pode escrita na seguinte forma:

$$\sum_i^N n_i d\mu_i = 0 \quad (16)$$

onde  $n_i$  e  $d\mu_i$  referem-se, respectivamente, à quantidade de material e a variação do potencial químico para os 5 componentes da mistura:  $Bmim^+$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cu^{2+}/Li^+$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $H_2O$ . A equação 16 informa que o potencial químico de um dado componente numa fase da mistura não poderá variar independentemente do potencial químico dos demais componentes na mesma fase. Sendo assim há uma complexidade do equilíbrio envolvido nesses sistemas pois, a condição de equilíbrio estabelece que o potencial químico de cada componente das diferentes fases em equilíbrio deve ser igual, ou seja,  $\mu_i^{sup} = \mu_i^{inf}$ . É possível, a partir desse ponto verificar que as interações intermoleculares entre as espécies numa dada fase afetam o potencial químico de cada espécie no meio. Sendo assim tem-se que a razão de distribuição de um dado constituinte  $i$  entre as fases é definida como,

$$D_i = \frac{w_i^{sup}}{w_i^{inf}} \quad (17)$$

Onde os termos  $w_i^{sup}$  e  $w_i^{inf}$ , referem-se as frações mássicas do componente  $i$  nas fases superior e inferior, respectivamente. Com esse parâmetro é possível avaliar quantitativamente como cada espécie se distribui entre as fases em equilíbrio e ainda, permite avaliar como cada espécie contribui para a variação da energia de Gibbs total de transferência ( $\Delta_{tr}G_m^o$ ) e, dessa

forma, avaliar o equilíbrio material envolvido nos diferentes SAB formados. Contudo, temos que a variação da energia de Gibbs de transferência associada à cada constituinte é dada por,

$$\Delta_{tr}G_i^o = -n_iRT\ln D_i \quad (18)$$

Como a informação experimental da fração mássica de cada componente, em cada fase, foi obtida, é possível determinar a quantidade de matéria de cada uma das espécies envolvida no equilíbrio e calcular como cada constituinte contribui para a  $\Delta_{tr}G_m^o$ , através da equação,

$$\Delta_{tr}G^o = -\sum_{i=1}^5 n_iRT\ln D_i \quad (19)$$

Onde  $D_i$  representa a razão de distribuição de cada componente e permite avaliar como é o comportamento global da distribuição dos constituintes nas fases do SAB em equilíbrio para uma da composição de mistura e temperatura de controle. Por outro lado, o termo  $D_p$  permite inferir sobre as mudanças da razão numérica dos constituintes nas respectivas fases. Aqui é importante ressaltar que as razões de distribuição dos constituintes  $D_i$ , são mais rigorosamente definidas em termos das razões das atividades de cada espécie na fase superior e inferior, respectivamente.

Então aplicamos o conceito acima quando mais de uma espécie é transferida, assumindo que a variação da energia de Gibbs total de transferência total de um sistema com vários componentes  $\Delta_{tr}G_{total}^o$ , pode ser calculada como a soma das contribuições independentes de cada componente  $i$ , que é dado por

$$\Delta_{tr}G_{total}^o = \sum_i n_i \Delta_{tr}G_i^o = n \sum_i x_i \Delta_{tr}G_i^o = m \sum_i [w_i/100M_i] \Delta_{tr}G_i^o \quad (20)$$

Como cada componente transferido de uma fase para outra está em quantidades diferentes, a equação 20 incluiu de contribuição de cada um para a energia total de Gibbs de transferência com relação a suas massas. Os valores calculados de  $\Delta_{tr}G_{total}^o$  foram calculados para 100g de massa total.

Observando os dados apresentados na Tabela 6 é possível verificar que, quando o CLA aumenta a 283,15K, a razão de distribuição de íons é aumentada, o que é consistente com a observação de que a fase superior é rica em sulfato de cobre. A proporção de distribuição de água é de cerca de 2, que indica a existência de cerca de duas vezes mais água na fase superior em 283,15K em relação à fase inferior. O oposto ocorre à temperatura de 313,15K. Em 298,15K

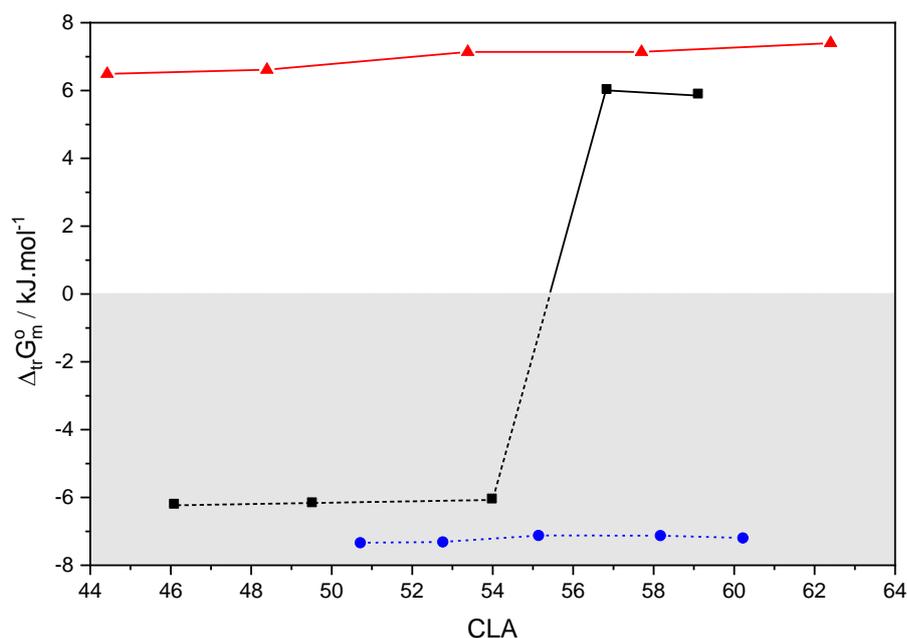
é possível observar a mudança gradual da densidade numérica na fase fazendo variar a distribuição dos componentes entre as fases e os valores calculados. Note-se que nas primeiras três linhas de amarração da fase superior são ricas em sulfato de cobre, ou seja, a concentração de íons, e a água é muito mais elevada nesta fase. Embora haja um número muito maior de constituintes na fase superior, a densidade desta fase é mais baixa. Portanto, a temperatura tem uma grande influência sobre o comportamento de fase dos sistemas formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + água.

Tabela 6: Razão de distribuição( $D_i$ ) dos constituintes entre as fases de SAB formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + água a diferentes temperaturas.

<i>CLA</i>	$D_{Bmim^+}$	$D_{BF_4^-}$	$D_{Li^+}$	$D_{SO_4^{2-}}$	$D_{H_2O}$	$\Delta_{tr}G_{total}^o$ ( $KJ.mol^{-1}$ )
283,15 K						
1	19,00	30,20	0,152	0,158	2,140	-7,34
2	31,86	34,70	0,140	0,142	2,220	-7,31
3	46,67	41,30	0,124	0,120	2,270	-7,12
4	53,17	65,71	0,107	0,105	2,390	-7,13
5	84,25	73,29	0,097	0,103	2,540	-7,20
298,15 K						
1	20,42	21,00	0,236	0,232	1,994	-6,19
2	32,22	26,87	0,203	0,201	2,098	-6,14
3	43,00	56,50	0,170	0,174	2,216	-6,03
4	0,012	0,013	6,410	6,229	0,423	6,04
5	0,008	0,016	6,620	7,186	0,395	5,91
313,15 K						
1	0,046	0,052	3,720	3,760	0,526	6,49
2	0,033	0,022	4,380	4,510	0,502	6,61
3	0,016	0,017	5,400	5,240	0,461	7,14
4	0,012	0,009	6,540	6,570	0,434	7,14
5	0,003	0,010	7,860	8,430	0,397	7,40

Fonte: Do Autor

Figura 15 - Variação da energia livre de Gibbs de transferência em função do comprimento da linha de amarração dos SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + CuSO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3).

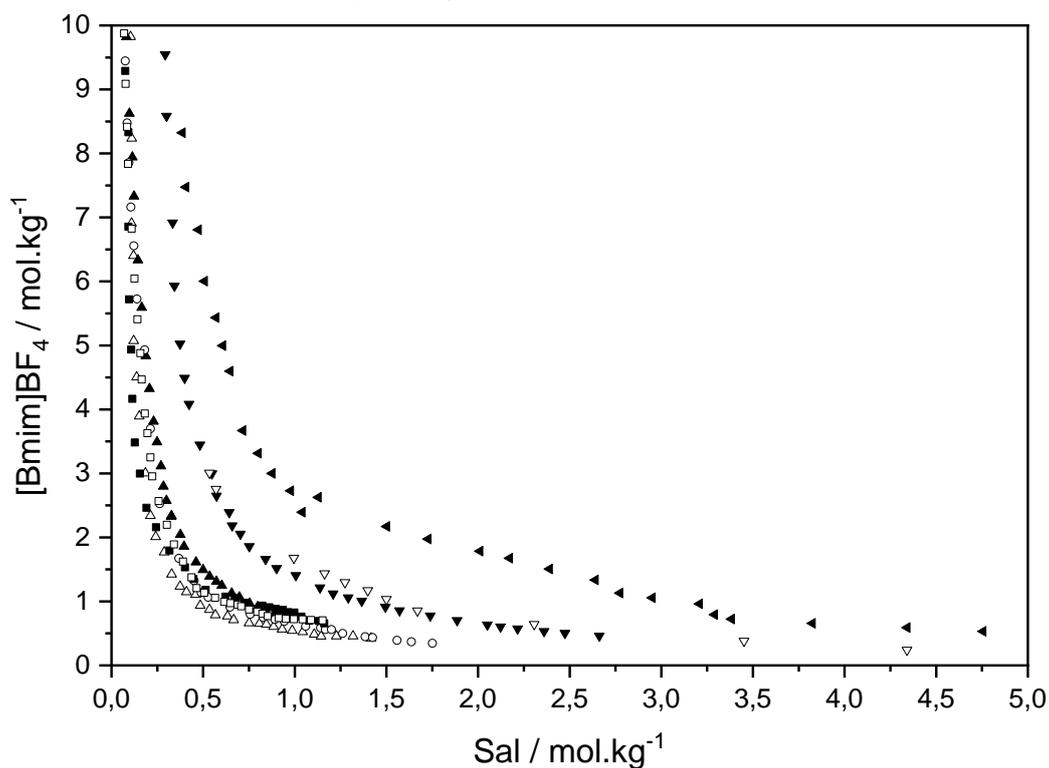


Fonte : Do autor

## 6.2 Efeito do Cátion

Em trabalhos anteriores o nosso grupo apresentou uma avaliação sobre a influência de cátions mono e bivalentes de sais de sulfato e a sua capacidade para induzir a formação de SAB, em 298,15K, quando presentes em misturas contendo [Bmim]BF<sub>4</sub> e água. Agora apresenta-se nas Figuras 16 e 17 uma extensão desta análise, considerando o efeito produzido pelo cátion  $\text{Cu}^{2+}$ . As curvas binodais para vários SAB à 298 K são mostradas na Figura 16 em unidades de molalidade para propiciar a comparação do efeito de monovalentes e bivalentes no processo de separação de fases em termos da contribuição por quantidade de matéria. Os valores de hidratação para a energia livre de Gibbs ( $\Delta_{hyd}G$ ), entalpia de hidratação ( $\Delta_{hyd}H$ ), entropia de hidratação ( $\Delta_{hyd}S$ ) e volume molar parcial de íons ( $V_m^o$ ) foram usados em correlação com informações experimentais obtidas da Figura 16 para tentar estabelecer um rank que permitisse avaliar a influência dos diferentes cátions em induzir a separação de fases (figura 14). Estes parâmetros foram representados graficamente contra o ponto de saturação de solubilidade, definidos como a condição de igualdade entre as concentrações mais baixas de LI e o sal de sulfato ( $[\text{IL}] = [\text{sal}]$ ), expressa em molaridade.

Figura 16 - Efeito dos diferentes cátions sobre os sistemas aquosos bifásicos formados por [Bmim]BF<sub>4</sub>+ sais de sulfato + H<sub>2</sub>O a 298,15 K

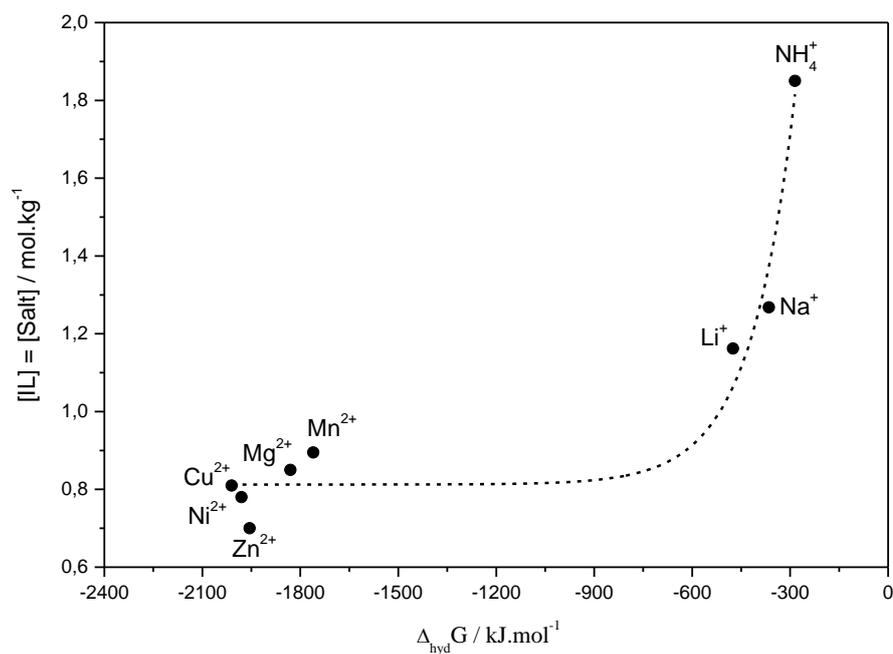


Fonte: Comparações de diferentes artigos<sup>142-148</sup>

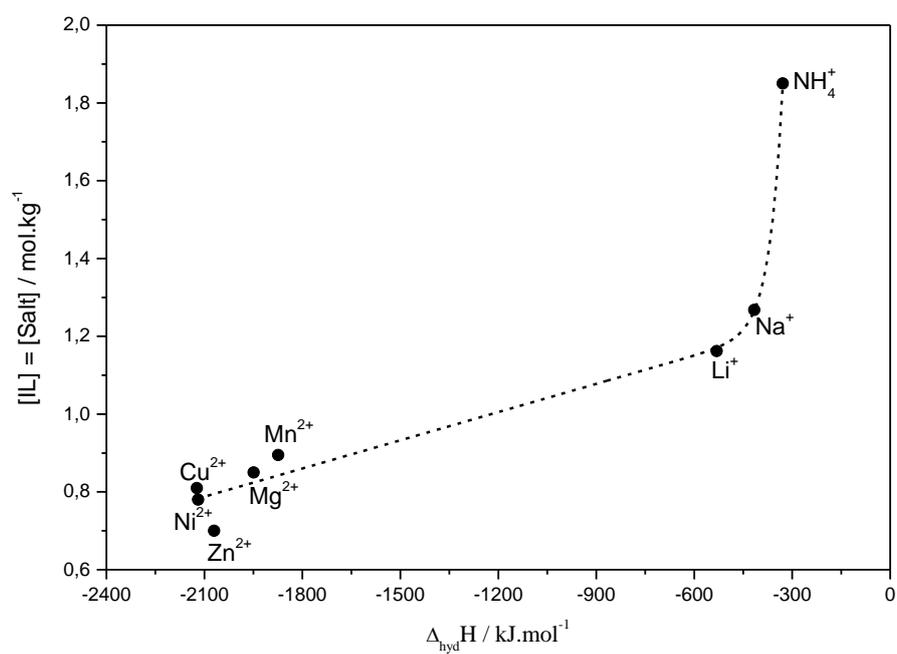
Nota: (■) MnSO<sub>4</sub>; (▼) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (▲) MgSO<sub>4</sub>; (Δ) ZnSO<sub>4</sub>; (○) NiSO<sub>4</sub>; (◄) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (▽) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; e (□) CuSO<sub>4</sub> presente trabalho.

Na figura 16 é possível ver o efeito do cátion sobre os sistemas aquosos de duas fases formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + sais de sulfato + H<sub>2</sub>O a 298,15 K. Nesta figura observamos que a ordem de *salting out* de cátions é:  $Zn^{2+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+} \approx Mn^{2+} > Mg^{2+} \gg Li^+ > Na^+ \gg NH_4^+$ . No entanto, a figura 17 permite avaliar o modo como os diferentes parâmetros termodinâmicos de hidratação parecem contribuir para o comportamento geral da formação de SABs em 298,15K.

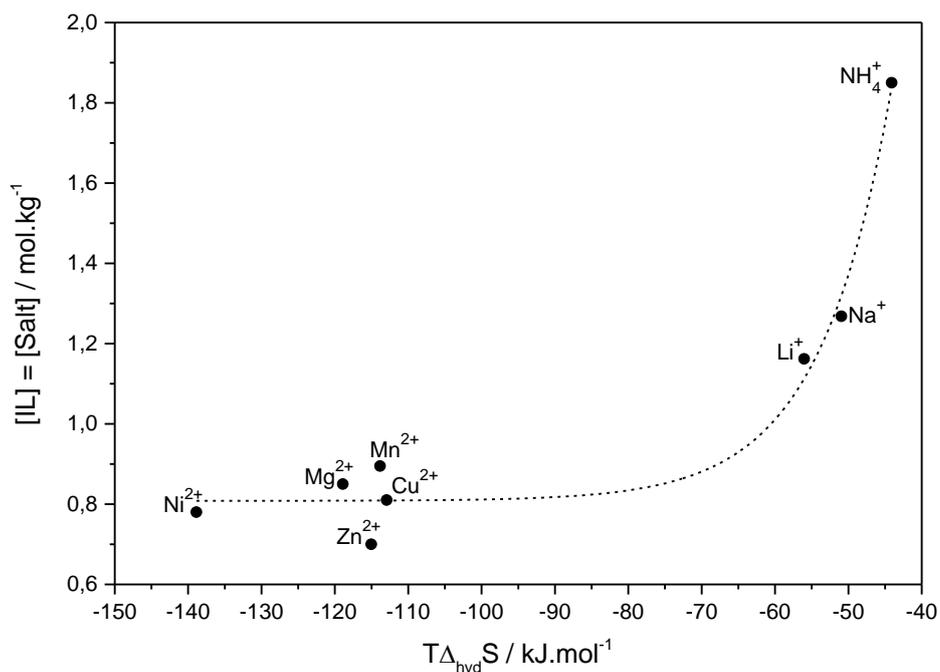
Figura 17: Relação entre os cátions e parâmetros energéticos. (a)  $\Delta_{\text{hyd}}G$ , (b)  $\Delta_{\text{hyd}}H$ , (c)  $T\Delta_{\text{hyd}}S$  e (d)  $V_m^o$ .



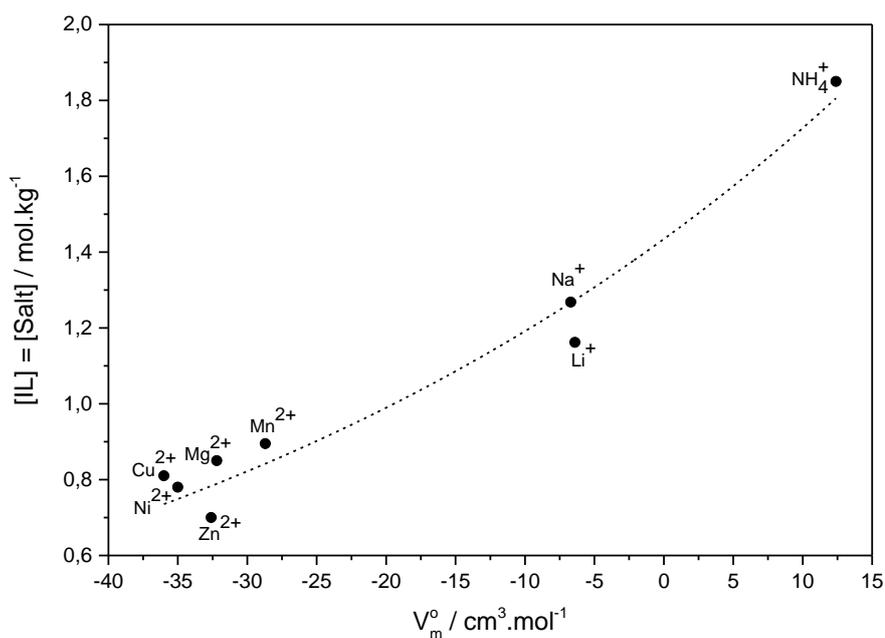
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte : Do autor em comparação com os artigos<sup>149-151</sup>

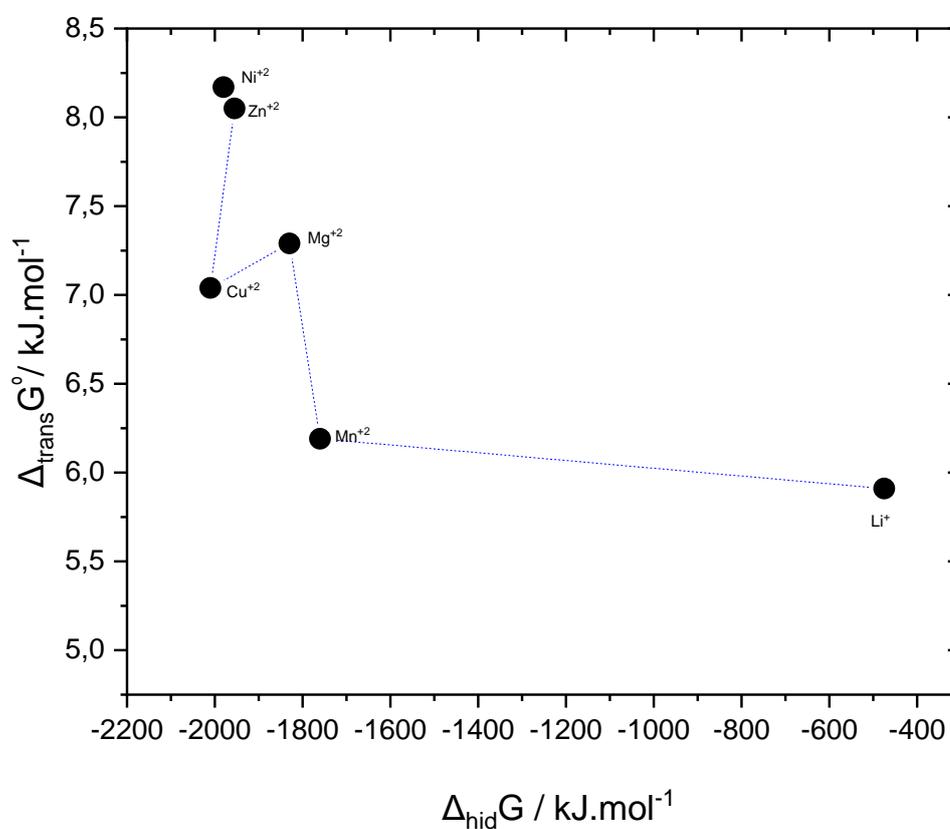
Se consideramos como uma referência para comparar o ponto de saturação de solubilidade, definida acima, e os parâmetros termodinâmicos de  $\Delta_{hyd}G$  e  $\Delta_{hyd}H$  (figura 17a e 17b) observa-se que a ordem para a força de *salting out* de cátions é:  $\text{Zn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \gg \text{Li}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{NH}_4^{+}$ . Em relação ao termo entrópico,  $T\Delta_{hyd}S$ , o

comportamento é um tanto diferente da série anterior, (Figura 17c). No entanto, a magnitude dos valores dos termos entálpicos dominam em relação aos entrópicos, fazendo  $\Delta_{hyd}H$  e  $\Delta_{hyd}G$  apresentarem o mesmo padrão de série  $Ni^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} \approx Cu^{2+} \approx Mn^{2+} \gg Li^+ > Na^+ > NH_4^+$ . Finalmente, na Figura 17d o comportamento do volume parcial molar padrão de hidratação dos vários cátions foram representados graficamente contra o ponto de saturação de solubilidade. Em termos deste parâmetro hidratação a capacidade observada para os diferentes cátions em induzir a formação de SABLIs a 298,15K foi:  $Ni^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Mg^{2+} > Mn^{2+} \gg Li^+ \approx Na^+ > NH_4^+$ . O volume molar parcial padrão de hidratação de íons está diretamente relacionado com a capacidade de diferentes íons em coordenarem, em seus arredores, moléculas de água a formarem clatratos. Em geral, as quantidades parciais molares de misturas permitem inferir sobre o comportamento de uma mistura em termos das forças intermoleculares que atuam sobre ele. No entanto, a extensão da ação dessas forças e sua influência sobre o processo de separação de fases nesses SABs avaliados ainda será melhor investigado em continuidade a esse trabalho. Esta é uma tarefa de grande complexidade devido a quantidade de constituintes na composição das fases. Neste trabalho, o maior interesse é fornecer uma correlação teórica com os dados de solubilidade de saturação e avaliar os efeitos macroscópico sob o viés termodinâmico.

Outro estudo feito para avaliar mais detalhadamente o efeito do cátion nesses sistemas, foi comparar a variação da energia de Gibbs padrão com a variação da energia de Gibbs de hidratação de diferentes SABs contendo os mesmos constituintes e apenas alterando seu cátion, sendo assim foi possível inferir mais rigorosamente em termos termodinâmicos na tentativa de compreender como esses cátions favorecem a formação desses sistemas no micro estado. Os valores de  $\Delta_{tr}G^0$  foram obtidos através da equação 13 e os valores de  $\Delta_{hyd}G$  conforme o estudo feito na figura 18. Para garantir uma melhor comparação em termos de composição, foi escolhida uma única temperatura para todos os sistemas (298,15 K) e uma linha de amarração na qual seus tamanhos sejam próximos e/ou equivalentes, que nesse caso foram escolhidos valores de CLA  $\approx 62$ . Uma relação de dependência linear entre os  $\Delta_{trans}G$  e o  $\Delta_{hyd}G$  parece ocorrer para os cátions bivalentes. Nitidamente o comportamento envolvendo o cátion monovalente  $Li^+$  é bem distinto. Esses efeitos ainda serão melhor avaliados no futuro próximo, mas a expectativa é que consigamos estabelecer uma equação empírica baseada nos dados de  $\Delta_{trans}G$  e o  $\Delta_{hyd}G$  que permita prever o comportamento de mistura para uma ampla gama de diferentes sais sulfato. Na prática para esses SABs, os que apresentam cátions bivalente são melhores segregadores de fases, e pelo estudo podemos observar que o  $\Delta_{trans}G$  tende a

aumentar. Uma diferença maior, verificada no cátion  $\text{Li}^+$  pode estar relacionada com o tamanho de seu íon, sendo assim sua hidratação mantém um perfil diferente dos demais, esse fenômeno pode ser confirmado com o seu valor de  $\Delta_{hyd}G$ . Nesse sentido, é possível fazer uma relação desses cátions com os demais valores energéticos. Esse comportamento poderá ser ampliado para outras séries de sais inorgânicos como carbonatos, fosfatos, entre outros.

Figura 18: Efeito do cátion em sistemas aquosos bifásicos com CLA $\approx$ 62 formados por  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  + sais de sulfato ( $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{NiSO}_4$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura de 298,15 K.



Fonte: Do autor em comparação com os artigos <sup>142-150</sup>

Tabela - 7 Os valores experimentais de energias livres de Gibbs, entalpia, entropia e volume molar parcial de hidratação para alguns cátions mono e bivalentes

Cátion	$\Delta_{\text{hyd}}G^0/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}H^0/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}S^0/\text{kJ.mol}^{-1}$	$V_m^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
Li <sup>+</sup>	-475	-531	-188	-6.4
Na <sup>+</sup>	-365	-416	-171	-6.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-285	-329	-148	-12.4
Mg <sup>2+</sup>	-1830	-1949	-399	-32.2
Mn <sup>2+</sup>	-1760	-1874	-382	-28.7
Ni <sup>2+</sup>	-1980	-2119	-466	-35.0
Zn <sup>2+</sup>	-1955	-2070	-386	-32.6

Fonte: MARCUS<sup>142-148</sup>

### 6.3 Coeficientes de *Salting out*

A capacidade do sulfato de cobre para induzir a separação de fases de [Bmim]BF<sub>4</sub> nos SAB obtidos neste trabalho em temperaturas diferentes, foi quantitativamente expressa pelo assim chamado coeficiente de salting out ( $K_s$ ) calculado pela equação 21 de Setschenow, de acordo com:<sup>152</sup>

$$\ln\left(\frac{c_{LI}^{inf}}{c_{LI}^{sup}}\right) = K_{LI} + K_s(c_s^{sup} - c_s^{inf}) \quad (21)$$

Onde  $K_{LI}$  e  $K_s$  são parâmetros de ajuste e os termos  $c_{LI}^{inf}$ ,  $c_{LI}^{sup}$ ,  $c_s^{inf}$  e  $c_s^{sup}$  referem-se as concentrações de [Bmim]BF<sub>4</sub> e do sulfato de cobre expressas em molaridade nas fases superior e inferior, respectivamente. A equação de Setschenow correlaciona o logaritmo da razão molalidade do líquido iônico,  $\ln\left(\frac{c_{LI}^{inf}}{c_{LI}^{sup}}\right)$ , como uma função linear entre a diferença de concentrações de sais,  $(c_s^{sup} - c_s^{inf})$ , presentes nas fases superior e inferior, respectivamente. O processo de separação de fases pelo efeito *salting out* refere-se à capacidade do sal, presente em concentrações elevadas em uma fase, em induzir a separação de outros componentes da mistura para a fase oposta. Na tabela 8 são mostrados os parâmetros de ajuste para a equação Seteschenow. Pode-se observar que o coeficiente de *salting out* é maior em 283,15K. Isto mostra que os íons Cu<sup>2+</sup> tornam-se mais kosmotrópicos, ou seja, contribuem para a estabilidade e estrutura de interações água-água, a temperaturas mais baixas favorecendo a separação de fases. O efeito de *salting out* pode estar relacionado com o comportamento de inversão de fase observado experimentalmente nos sistemas avaliados, uma vez que quanto mais baixa a

temperatura, maior é o  $K_s$  do sal sulfato (maior capacidade de induzir o efeito *salting out*) do líquido iônico. Isto permite inferir num mecanismo em que o sal altamente kosmotrópico força moléculas de água nas esferas de hidratação do líquido iônico a migrarem para regiões mais próximas aos íons provenientes do sal sulfato. Esse fenômeno em larga extensão leva ao processo de separação de fases. Ainda, pelo fato da diluição da fase rica em sal sulfato, devido ao ganho de moléculas de água, a densidade de fase atinge um limite crítico e torna-se, à baixas temperaturas, menos densa que a fase rica em líquido iônico que sofreu desidratação. O resultado global é o fenômeno de inversão nas baixas temperaturas. O fato do fenômeno não ocorrer em maiores temperaturas deve ser atribuído, provavelmente, a acentuada dependência da densidade dos líquidos iônicos com a temperatura fazendo que a densidade da fase diminua mais do que a da fase rica em sal sulfato.

Tabela -8 Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear ( $R^2$ ) para as linhas de amarração para os SAB formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em (283,15; 298,15 e 313,15) K.

T / K	$K_s$ / Kg mol <sup>-1</sup>	$K_{LI}$ / Kg mol <sup>-1</sup>	$R^2$
283,15	2,1959	1,8974	0,9935
298,15*	1,5502	1,4892	0,9822
313,15	1,9087	0,7903	0,9985

Fonte: Do Autor

Nota: Dados da quinta linha de amarração em 298,15K não foram considerados nos ajustes por causa do elevado volume de precipitação do sulfato de cobre.

#### 6.4 Ajuste da curva binodal

As curvas binodais obtidas para esses sistemas formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O foram ajustadas com a equação de Merchuk (equação 22).<sup>152</sup>

$$w_1 = + \alpha \beta \ln(w_2/100) \gamma (w_2/100) \quad (22)$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os parâmetros ajustáveis dependentes da temperatura.

Na equação 14 uma dependência linear com a temperatura adicionou-se nos parâmetros, de tal modo que

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1(T - T_0)$$

$$\beta = \beta_0 + \beta_1(T - T_0)$$

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1(T - T_0)$$

sendo reescrita na forma,

$$w_1 = [\alpha_0 + \alpha_1(T - T_0)][\beta_0 + \beta_1(T - T_0)] \ln(w_2/100) + [\gamma_0 + \gamma_1(T - T_0)](w_2/100) \quad (23)$$

em que esses parâmetros são agora independentes da temperatura. Na equação 15, T é a temperatura absoluta e T<sub>0</sub> é assumido como sendo a temperatura de referência, T<sub>0</sub> = 273,15 K

O algoritmo de otimização Simplex foi usado para encontrar os parâmetros que proporcionaram os melhores ajustes das curvas binodais experimentais para as equações empíricas. Os mínimos quadrados da diferença entre os dados experimentais e os valores calculados foram utilizadas como critério do melhor ajuste. Os parâmetros ajustados  $\alpha_0, \alpha_1, \beta_0, \beta_1, \gamma_0$  e  $\gamma_1$ , como apresentados na Tabela 9.

Os desvios padrões da média obtida (d = 0,03) mostram que a equação 23 pode ser utilizada para reproduzir os dados das curvas binodais, e prever com precisão as características da curva binodal para os sistemas estudados a temperaturas em que não existem dados experimentais disponíveis.

Tabela 9: Valores dos parâmetros de equações (8) e (9), para o SAB formado por [Bmim]BF<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O nas temperaturas de 283,15; 298,15 e 313,15K.

T / K	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\beta_0$	$\beta_1$	$\gamma_0$	$\gamma_1$	Dp
	-0,369	0,00617	-0,116	-,000511	1,23	-0,0446	
283,15							0,03
298,15							0,04
313,15							0,02
média							0,03

Fonte: Do Autor

Nota: *Desvio padrão* (Dp) =  $\left(\sum_{i=1}^N (100w_1^{teo} - 100w_1^{exp})^2 / N\right)^{0,5}$  onde N é o número de pontos nas curvas binodais e  $100w_1^{teo}$  e  $100w_1^{exp}$  correspondem à percentagem em fração de massa teórica e experimental, respectivamente.

### 6.5 Efeito da temperatura para os SAB formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + água

Os dados experimentais do equilíbrio e as curvas binodais para SAB formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(2) + água (3) a temperaturas de T = (283,15; 288,15; 298,15; 308,15 e 318,15) K são mostrados na Figura 15 e tabelas 10 e 11, respectivamente; onde LA refere-se à linha de amarração, CLA refere-se ao comprimento da linha de amarração e os dados de composição são apresentados em porcentagem de fração mássica (100w). Na Figura 15 é observado que a diminuição da temperatura conduz a um aumento na área bifásica do diagrama. Devido a este aumento da área o valor absoluto da ILA e CLA aumenta para cada linha de amarração quando a temperatura diminui, como pode ser visto na Tabela 10. Nesse caso, podemos dizer que para esses sistemas o processo de separação de fases também é exotérmico. Foi verificado que em temperaturas menores como, 278,15 K e em 283,15K, o sistema apresentou inversão de fases como pode ser visto na figura 18b. Esse comportamento aparece em SABs contendo [Bmim]BF<sub>4</sub> e sais de sulfato, portanto podemos também relacionar a diminuição da solubilidade do sulfato de lítio com a diminuição da temperatura, logo a presença do líquido iônico diminui também a solubilidade do sal fazendo com que a fase rica em líquido iônico fique na parte inferior.

Tabela 10: Dados de equilíbrio [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) em sistemas com T = (278,15; 283,15; 298,15; 308,15 e 318,15)K e pressão atmosférica de ( $\approx 94$  kPa).<sup>a</sup>

LA	CLA	ILA	Ponto global			Fase superior					Fase inferior				
			100w <sub>[Bmim]BF<sub>4</sub></sub>	100w <sub>Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>	100w <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	100w <sub>Bmim<sup>+</sup></sub>	100w <sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>	100w <sub>Li<sup>+</sup></sub>	100w <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	100w <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	100w <sub>Bmim<sup>+</sup></sub>	100w <sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>	100w <sub>Li<sup>+</sup></sub>	100w <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	100w <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
278,15K															
1	75,64	-7,69	22,25	4,58	73,17	4,67	2,34	1,04	18,98	72,97	47,72	32,48	0,06	0,87	18,87
2	77,53	-7,32	23,37	5,02	71,61	4,37	2,27	1,28	19,37	72,71	48,06	33,54	0,05	0,8	17,55
3	79,82	-6,70	24,42	5,58	70,00	4,03	2,09	1,337	20,39	72,15	48,77	34,39	0,05	0,78	16,01
4	83,23	-6,54	25,24	5,93	68,83	3,67	1,78	1,69	21,21	71,65	49,89	35,78	0,04	0,67	13,62
5	85,54	-6,22	26,87	6,47	66,66	3,02	1,68	1,79	23,18	70,33	50,19	36,51	0,03	0,58	12,69
288,15 K															
1	70,95	-7,69	34,25	7,58	58,17	4,97	2,91	1,34	20,08	70,07	45,37	30,47	0,08	0,97	23,11
2	74,63	-7,32	35,79	8,02	56,19	4,45	2,48	1,48	21,57	70,02	46,86	31,36	0,07	0,91	20,8
3	76,81	-6,70	36,65	8,98	54,37	4,13	2,09	1,57	22,29	69,96	47,18	32,35	0,06	0,88	19,53
4	80,83	-6,54	38,94	9,43	51,63	48,89	33,83	0,06	0,85	12,360	3,50	1,97	1,69	23,01	69,83
5	83,67	-6,22	40,19	9,89	49,92	49,79	34,57	0,06	0,80	11,300	3,08	1,78	1,79	25,14	67,94
298,15 K															
1	69,33	-6,70	39,69	7,89	52,42	45,08	29,80	0,11	1,48	23,53	5,51	3,52	1,53	21,76	67,68
2	71,45	-6,13	40,12	8,53	51,35	45,72	30,11	0,09	1,26	22,82	4,87	3,08	1,62	22,02	68,41
3	74,80	-5,78	41,70	9,14	49,16	46,19	31,86	0,08	1,13	20,74	4,08	2,75	1,74	22,34	69,09
4	77,15	-5,16	42,78	9,51	47,71	47,08	32,36	0,07	1,08	19,41	3,64	2,40	1,85	23,05	69,06
5	82,00	-4,61	44,18	9,89	45,93	48,94	33,96	0,07	1,05	15,98	3,25	1,89	1,93	25,23	67,7
308,15 K															
1	66,50	74,08	40,66	8,00	51,34	43,38	29,04	0,14	1,91	25,53	5,57	3,92	1,58	21,98	66,95
2	69,52	76,87	41,82	8,61	49,57	44,15	29,92	0,12	1,50	24,27	4,94	3,54	1,72	22,93	66,87
3	72,07	79,63	42,60	9,30	48,10	45,68	30,09	0,11	1,47	22,65	4,48	3,27	1,82	23,58	66,85
4	74,82	81,32	43,57	9,88	46,55	46,18	31,14	0,09	1,22	21,37	4,08	2,98	1,89	25,13	65,92
5	78,24	85,53	45,54	10,22	44,24	47,38	32,71	0,07	1,09	18,75	3,76	2,75	1,97	25,79	65,73
318,15K															
1	64,70	75,08	41,45	8,12	50,43	42,25	28,73	0,17	2,39	26,46	5,97	4,02	1,66	22,49	65,86
2	67,93	77,00	42,37	9,02	48,61	43,33	29,84	0,15	2,07	24,61	5,52	3,89	1,69	23,96	64,94
3	70,66	78,83	44,56	9,78	45,66	44,42	30,89	0,14	1,97	22,58	4,99	3,76	1,79	24,04	65,42
4	73,21	80,48	45,78	10,23	43,99	45,19	31,33	0,12	1,46	21,80	4,54	3,35	1,85	25,23	65,03
5	77,49	81,95	46,79	11,01	42,20	47,02	32,75	0,10	1,42	19,61	4,12	3,01	2,01	26,49	64,37

Fonte: Do Autor

Nota: <sup>a</sup>As incertezas de temperatura e pressão são: K e, respectivamente.  $\sigma u(T) = 0.05$  u(p) = 0.5 kPa<sup>b</sup> 100w<sub>Bmim<sup>+</sup></sub>, 100w<sub>Li<sup>+</sup></sub>, 100w<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> e 100w<sub>w</sub> representam o percentual da fração mássica de cada constituinte determinados experimentalmente com incerteza padrão relativa deu<sub>r</sub>(w<sub>Bmim<sup>+</sup></sub>) = u(w<sub>Bmim<sup>+</sup></sub>)/w<sub>Bmim<sup>+</sup></sub> = 0,012, u<sub>r</sub>(w<sub>Li<sup>+</sup></sub>) = u(w<sub>Li<sup>+</sup></sub>)/w<sub>Li<sup>+</sup></sub> = 0,009, u<sub>r</sub>(w<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>) = u(w<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>)/w<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0,031 e u<sub>r</sub>(w<sub>w</sub>) = u(w<sub>w</sub>)/w<sub>w</sub> = 0,0012. A incerteza para o 100w<sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> foi obtida através de sua propagação, uma vez que a composição foi calculada pelo balanço de massas. Assim, a incerteza padrão relativa é u<sub>r</sub>(w<sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>) = u(w<sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>)/w<sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> = 0,058

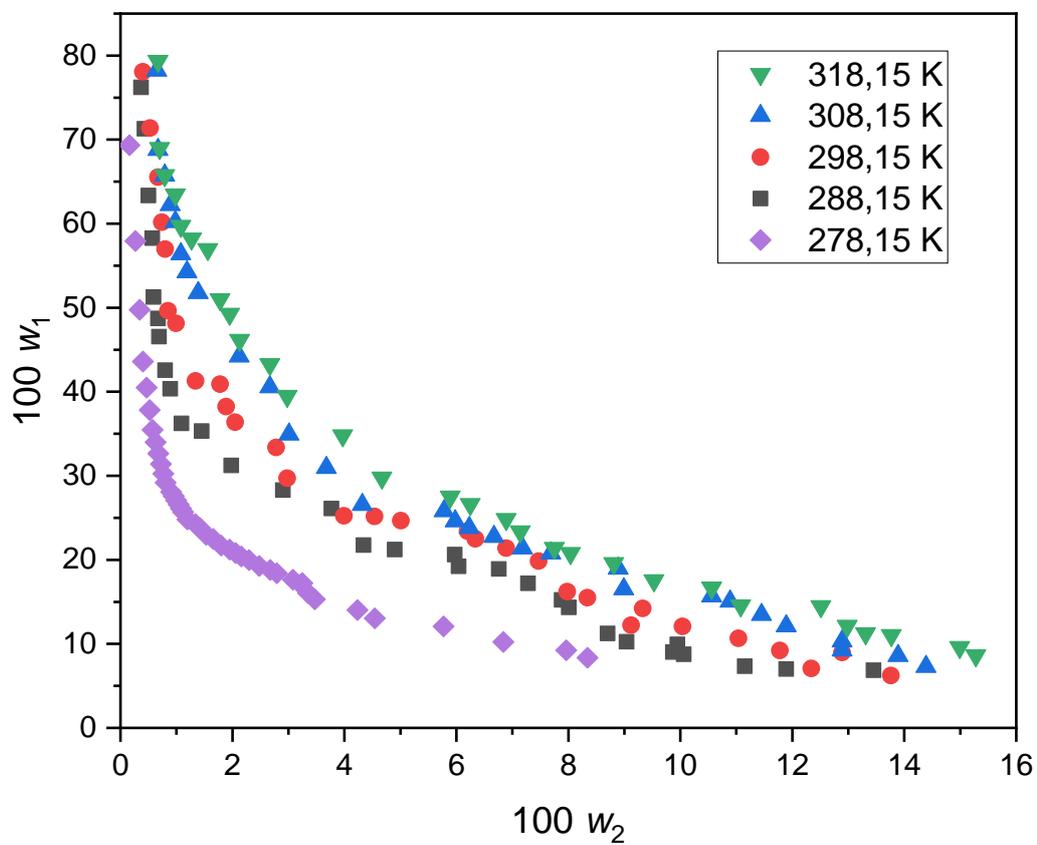
O comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação linha de amarração (ILA) foram calculadas a partir das equações (3) e (4), respectivamente:

Tabela 11 - Dados da binodal para o sistema [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) na T = (278,15;283,15; 298,15; 308,15 e 318,15)K na pressão atmosférica de ( $\approx 94$  kPa).<sup>a</sup>

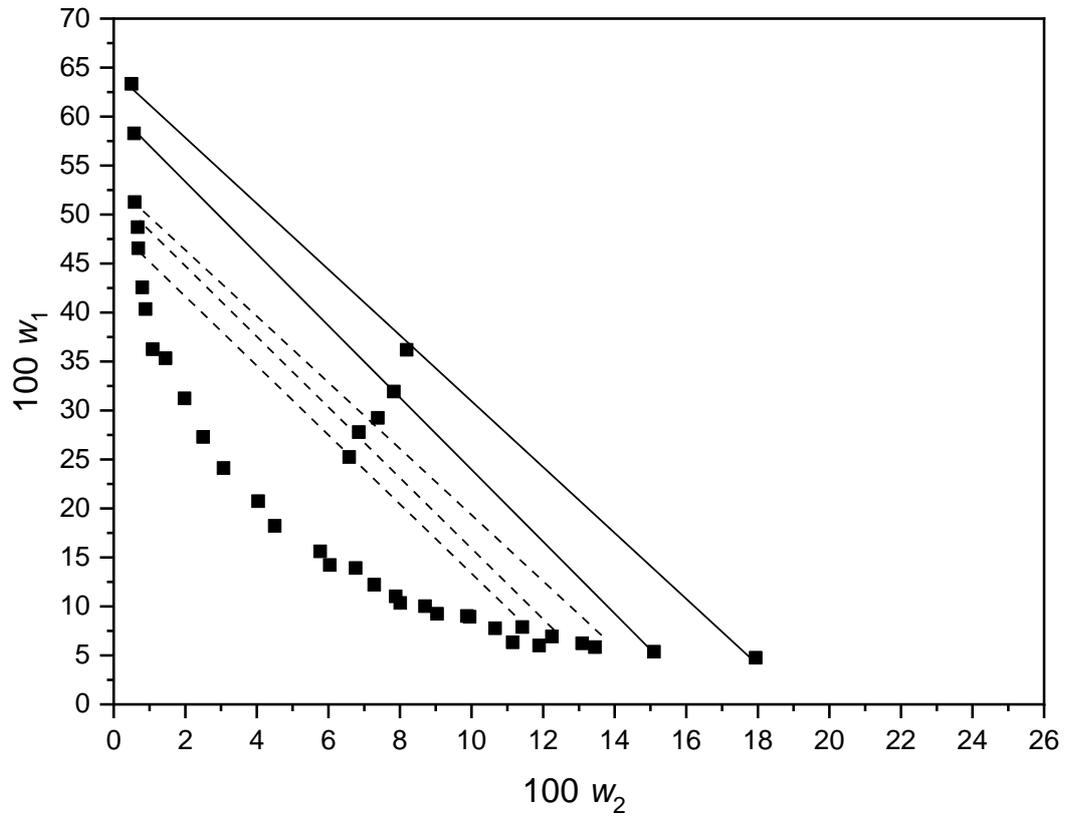
278,15 K		288,15 K		298,15 K		308,15 K		318,15 K	
$100w_1^b$	$100w_2^b$	$100w_1^b$	$100w_2^b$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_1$	$100w_2$
0,16	69,34	76,22	0,37	78,08	0,40	78,24	0,65	79,34	0,67
0,27	57,94	71,28	0,43	71,38	0,53	68,82	0,67	68,98	0,70
0,34	49,76	63,34	0,50	65,54	0,67	65,76	0,79	65,76	0,79
0,40	43,60	58,28	0,57	60,18	0,74	62,23	0,89	63,45	0,98
0,47	40,50	51,27	0,59	56,96	0,80	60,22	0,98	59,72	1,08
0,52	37,81	48,71	0,67	49,64	0,85	56,39	1,08	58,19	1,27
0,57	35,46	46,55	0,69	48,15	0,99	54,25	1,19	56,95	1,56
0,63	34,00	42,57	0,80	41,28	1,34	51,78	1,39	50,98	1,78
0,68	32,65	40,34	0,89	40,89	1,78	49,26	1,78	49,26	1,95
0,72	31,41	36,24	1,09	38,24	1,89	44,23	2,12	46,15	2,13
0,77	30,25	35,32	1,45	36,38	2,05	40,56	2,67	43,26	2,67
0,81	29,18	31,22	1,98	33,38	2,78	34,93	3,01	39,49	2,98
0,90	28,08	27,29	2,90	29,72	2,98	30,97	3,68	34,79	3,97
0,95	27,56	24,11	3,77	25,23	3,99	26,55	4,32	29,75	4,67
1,00	27,06	20,74	4,34	25,17	4,54	25,81	5,78	27,51	5,89
1,04	26,58	18,22	4,90	24,67	5,01	24,62	5,98	26,62	6,25
1,08	26,11	15,61	5,97	23,42	6,20	23,82	6,23	24,82	6,89
1,12	25,66	14,22	6,04	22,49	6,34	22,76	6,67	23,36	7,14
1,20	24,80	13,91	6,76	21,39	6,89	21,38	7,18	21,38	7,75
1,34	24,24	12,21	7,28	19,86	7,47	20,78	7,69	20,78	8,04
1,42	23,78	11,02	7,88	16,22	7,98	18,98	8,89	19,58	8,81
1,53	22,98	10,35	8,01	15,49	8,34	16,53	8,99	17,53	9,53
1,65	22,49	10,03	8,87	12,23	9,12	15,68	10,56	16,68	10,56
1,80	21,71	9,25	9,04	14,23	9,33	15,07	10,89	14,55	11,08
1,95	21,22	9,02	9,87	12,08	10,04	13,47	11,45	14,47	12,51
2,06	20,81	8,93	10,05	10,66	11,04	12,12	11,89	12,12	12,98
2,16	20,41	7,76	10,76	9,21	11,78	10,32	12,89	11,23	13,31
2,30	19,98	6,33	11,35	8,97	12,89	9,23	12,89	11,02	13,77
2,48	19,26	6,01	11,89	7,07	12,34	8,59	13,89	9,59	14,99
2,68	18,78	5,85	13,45	6,24	13,76	7,29	14,39	8,62	15,28

<sup>a</sup> Incerteza padrão  $\sigma$  para a temperatura e pressão são respectivamente:  $u(T) = 0,05K$   $u(p) = 0,5$  kPa.

<sup>b</sup>  $100w_1$  e  $100w_2$  representam a fração mássica de [Bmim]BF<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub> respectivamente e a incerteza relativa associada:  $u_r(w_{[Bmim]BF_4}) = u(w_{[Bmim]BF_4})/w_{[Bmim]BF_4} = 0,058$  e  $u_r(w_{Li_2SO_4}) = u(w_{Li_2SO_4})/w_{Li_2SO_4} = 0,031$ .

Figura 19: Efeito da temperatura no equilíbrio de fases formado por  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

(a)



(b)

Fonte: Do autor

Nota: (a) Curvas binodais para o equilíbrio nas temperaturas de 283,15; 288,15; 298,15; 308,15 e 318,15K para o SAB formado por  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . (b) Representação da inversão de fases dos 3 primeiros pontos da LA na temperatura de 288,15 K.

Avaliou-se também o comportamento de partição dos componentes dos SAB formados por  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{água}$  ao longo da linha de amarração nas diferentes temperaturas. Para este trabalho, avaliou-se a razão de distribuição ( $D_i$ ) de cada um dos cinco componentes entre as fases. Foi feito um estudo mais detalhado para essas análises, obtendo as variações da energia Gibbs padrão de cada constituinte. Sendo assim, foi possível verificar a contribuição de cada constituinte no sistema além de bem como sua distribuição em relação a fase superior.

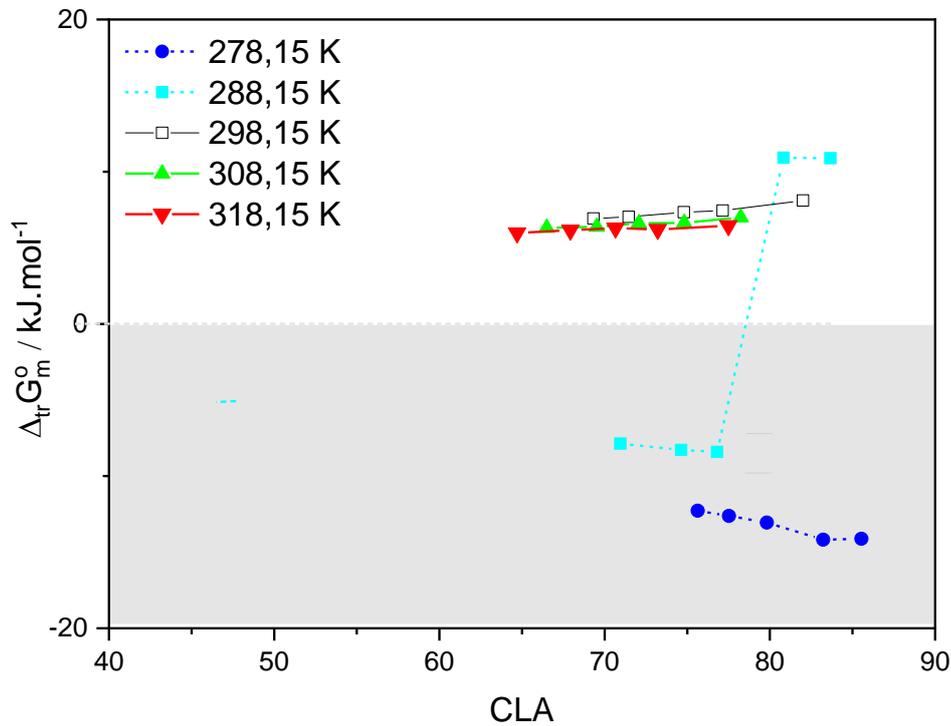
Pela análise dos dados apresentados na tabela 12, verifica-se que quando o CLA aumenta em temperaturas menores, a razão de distribuição de íons é aumentada, o que é consistente com a observação de que a fase superior é rica em sulfato de lítio. A proporção de distribuição de água é de cerca de 4, que indica a existência de mais água na fase superior em 278,15K em relação à fase inferior. Em 288,15K, nota-se que as primeiras três linhas de amarração da fase superior são ricas em sulfato de lítio, ou seja, a concentração de íons, e a

água é muito mais elevada nesta fase. Embora haja um número muito maior de constituintes na fase superior ( $D_i > 1$ ), a densidade desta fase é mais baixa. Portanto, a temperatura tem uma grande influência sobre o comportamento de fase dos sistemas formados também nesses sistemas.

Tabela 12: Razão de distribuição ( $D_i$ ) dos constituintes entre as fases de SABs formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + água a diferentes temperaturas.

<i>CLA</i>	$D_{Bmim^+}$	$D_{BF_4^-}$	$D_{Li^+}$	$D_{SO_4^{2-}}$	$D_{H_2O}$	$\Delta_{tr}G_{Bmim^+}^o$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{tr}G_{BF_4^-}^o$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{tr}G_{Li^+}^o$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{tr}G_{SO_4^{2-}}^o$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{tr}G_{agua}^o$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{tr}G_{total}^o$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>278,15K</b>											
<b>75,64</b>	0,098	0,072	17,333	21,816	3,867	325,898	368,845	-50,645	-216,302	-12703,119	-12,275
<b>77,53</b>	0,091	0,068	25,600	24,213	4,143	353,127	396,614	-63,099	-245,097	-13066,091	-12,625
<b>79,82</b>	0,083	0,061	26,740	26,141	4,507	383,715	430,999	-71,080	-278,990	-13528,094	-13,063
<b>83,23</b>	0,074	0,050	42,250	31,657	5,261	415,095	477,312	-86,053	-313,882	-14668,994	-14,177
<b>85,54</b>	0,060	0,046	59,667	39,966	5,542	475,926	521,348	-102,547	-365,568	-14652,596	-14,123
<b>288,15K</b>											
<b>70,95</b>	0,110	0,096	16,750	20,701	3,032	485,905	516,042	-84,301	-358,217	-8431,522	-7,872
<b>74,63</b>	0,095	0,079	21,143	23,703	3,366	540,547	582,567	-96,565	-395,950	-8912,545	-8,282
<b>76,81</b>	0,088	0,065	26,167	25,330	3,582	572,682	644,102	-115,678	-452,639	-9065,380	-8,417
<b>80,83</b>	13,969	17,173	0,036	0,037	0,177	-658,706	-710,294	124,216	485,098	11682,474	10,923
<b>83,67</b>	16,166	19,421	0,034	0,032	0,166	-717,514	-764,823	132,519	531,767	11701,446	10,883
<b>298,15K</b>											
<b>69,33</b>	8,181	8,466	0,072	0,068	0,348	-563,538	-572,700	86,304	348,287	7620,374	6,919
<b>71,45</b>	9,388	9,776	0,056	0,057	0,334	-606,926	-617,899	102,443	400,746	7757,107	7,035
<b>74,80</b>	11,321	11,585	0,046	0,051	0,300	-683,567	-690,070	116,956	447,914	8139,658	7,331
<b>77,15</b>	12,934	13,483	0,038	0,047	0,281	-739,764	-751,783	129,389	478,000	8331,802	7,448
<b>82,00</b>	15,058	17,968	0,036	0,042	0,236	-809,359	-862,084	136,299	516,353	9124,136	8,105
<b>308,15K</b>											
<b>66,50</b>	7,788	7,408	0,089	0,087	0,381	-582,687	-568,487	83,262	331,721	7038,911	6,303
<b>69,52</b>	8,937	8,452	0,070	0,065	0,363	-639,493	-623,193	98,450	398,510	7144,599	6,379
<b>72,07</b>	10,196	9,202	0,060	0,062	0,339	-690,624	-660,098	112,071	438,047	7403,217	6,603
<b>74,82</b>	11,319	10,450	0,048	0,049	0,324	-738,111	-713,812	129,176	507,302	7457,002	6,642
<b>78,24</b>	12,601	11,895	0,036	0,042	0,285	-805,610	-787,264	146,471	548,801	7891,673	6,994
<b>318,15K</b>											
<b>64,70</b>	7,077	7,147	0,102	0,106	0,402	-584,677	-587,606	82,042	318,986	6752,051	5,981
<b>67,93</b>	7,850	7,671	0,089	0,086	0,379	-629,298	-622,266	96,857	387,070	6925,282	6,158
<b>70,66</b>	8,902	8,215	0,078	0,082	0,345	-702,228	-676,455	110,502	428,741	7131,517	6,292
<b>73,21</b>	9,954	9,352	0,065	0,058	0,335	-758,313	-737,743	124,074	510,837	7059,122	6,198

Figura 20 - Variação da energia livre de Gibbs de transferência em função do comprimento da linha de amarração para sistemas formados por [Bmim]BF<sub>4</sub> (1) + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3).



Fonte: Do autor

O efeito da extensão da troca iônica entre os pares originais do líquido iônico e do sal de lítio também foi avaliado com base na mesma estratégia usada para o sistema envolvendo sulfato de cobre. A rigorosa determinação do teor das diferentes espécies de íons em cada fase e também do teor de água possibilitou determinar que, também nesta situação, não ocorre troca iônica para além do erro experimental envolvido nas técnicas de análise quantitativas usadas. Também nesses sistemas, observa-se que a eletroneutralidade está muito perto de zero, o que permite afirmar que a extensão da troca iônica dos sais [Bmim]BF<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre as fases é muito pequena. Sendo assim, considerando os dados experimentais obtidos para os diversos íons nas fases e a estequiometria de dissociação esperada para esses sais em cada fase, verificou-se que a condição de eletroneutralidade está sendo mantida.

$$\varepsilon^\alpha = \frac{w_{Bmim^+}^\alpha}{M_{Bmim^+}} + 2 \frac{w_{Li^+}^\alpha}{M_{Li^+}} - \frac{w_{BF_4^-}^\alpha}{M_{BF_4^-}} - \frac{w_{SO_4^{2-}}^\alpha}{M_{SO_4^{2-}}}. \quad (24)$$

## 7 CONCLUSÃO

Através dos dados obtidos foi possível caracterizar a formação de sistemas aquosos bifásicos contendo de líquido iônico formado pela mistura de  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  a  $T = (283,15, 298,15 \text{ e } 313,15) \text{ K}$ , além fazer uma descrição detalhada do comportamento de fase dessas misturas sob diferentes condições de controle. Para esses SAB o equilíbrio líquido-líquido e, em alguns casos, o equilíbrio líquido-líquido-sólido foram analisados a partir do ponto de vista termodinâmico. O processo de inversão de fases foi observado nas temperaturas de 283,15 e 298,15K. A formação destes sistemas é fortemente dependente da temperatura e, sendo o processo de separação exotérmica de fases, as baixas temperaturas levam a um aumento significativo da área bifásica no diagrama de fases.

Para os SABLIs formados por  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  a  $T = (273,15; 283,15; 298,15; 308,15 \text{ e } 318,15) \text{ K}$ , foi possível verificar um comportamento parecido com aquele observado para o SABL formado com  $\text{CuSO}_4$  no que se refere a influência da temperatura. O processo de separação de fases nos sistemas contendo  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  também foi exotérmico e o fenômeno de inversão de fases foi observado em temperaturas menores (273,15 e 283,15) K.

Outro fator importante relatado nesse trabalho foi capacidade de vários cátions mono e bivalentes de diferentes sais sulfato em induzir a formação de SAB com o líquido iônico  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ . Alguns modelos como Seteschenow e Merchuk foram usados para correlacionar teoricamente os dados experimentais. Observa-se que bons ajustes dos dados experimentais foram obtidos para as curvas binodais e os dados de equilíbrio líquido-líquido o que permite usar as equações empíricas ajustadas para ampliar o entendimento do comportamento de fases nesses sistemas para condições de temperatura e composição não avaliadas experimentalmente.

O efeito do cátion foi verificado em ambos os sistemas. Fazendo uma comparação com os SABs já existentes na mesma temperatura, sendo assim, observou-se que para esses sistemas contendo o mesmo LI, cátion bivalentes apresentam uma melhor separação de fases. Esse tipo de estudo abre um novo caminho para avançar no entendimento da formação de SABs no que se refere ao microestado e/ou interações que devem estar ocorrendo.

## REFERÊNCIAS

1. BARBOSA, A.A, **Obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos bifásicos por PEG, sulfato e água e partição de antocianina do jamelão.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. UESB, Itapetinga, 2013.
2. DA SILVA, M. D. C. H. et.al. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Química Nova**, v.29, p.1332-1339, 2006.
3. LI, C. J., TROST, B. M. Green chemistry for chemical synthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.105, p.13197-13202, 2008.
4. ZHANG, Y., YANG. et al. Decadal changes in emissions of volatile organic compounds (VOCs) from on-road vehicles with intensified automobile pollution control: Case study in a busy urban tunnel in south China. **Environmental Pollution**, v.233, p.806-819, 2018.
5. ALVES, J. G. et al. Partitioning of whey proteins, bovine serum albumin and porcine insulin in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v.743, p.235-239, 2000.
6. ALVARENGA B. G.; VIRTUOSO L.S.; LEMES N.H.T.; SILVA L.A, Measurement and correlation of the Phase Equilibrium of Aqueous Two Phase Systems Composed of polyethylene(glycol) 1500 or 4000 + sodium sulfite +water at different temperatures. **Journal of Chemical &Engineering Data**, 2014.
7. GUTOWSKI, K. E. et. Al. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, p.6632-6633, 2003.
8. PRADO, C. E. R., FREITAS, L. C. G. Molecular dynamics simulation of the roomtemperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 847, p.93–100, 2007.
9. AGUIAR, C. D. D. **Estudo do equilíbrio de fases em novos sistemas aquosos bifásicos formados por [Bmim] BF<sub>4</sub><sup>+</sup> sulfatos de níquel, zinco e/ou cobre.** Dissertação de Mestrado, UNIFAL, Alfenas-MG, 2016.
10. RHODEN, A. C.; FELDMANN, N. A.; MUHL, F. R. A importância da água e da gestão dos recursos hídricos. **Revista de Ciências Agroveterinárias e Alimentos**, v.1, p.212, 2016.
11. PEZZI, L. P.; SOUZA, R. B.; QUADRO, M. Uma revisão dos processos de interação oceano-atmosfera em regiões de intenso gradiente termal do oceano atlântico sul baseada em dados observacionais. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 31, n. 4, p. 428-453, 2016.
12. BRUNS, S. B.; CSEREKLYEI, Z.; STERM, D. I. Multicointegration model of global climate change. **Journal of Econometrics**, v. 214, n. 1, p. 175-197, 2020.
13. CLAVIO, A. S.; GOMES, E. **Propriedades Físico-Químicas da Água.** UFF, Departamento de Biologia Marinha, Niterói-RJ, 2005.
14. RAMPELOTTO, P. H. A química da vida como nós não conhecemos. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1619-1627, 2012.

15. BOWLES, D. J.; LILLFORD, P. J. The Molecular and Structural Biology of Cold Stress Survivors. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v.357, p.827, 2002.
16. BLOCK, W, Water or ice? The challenge for invertebrate cold survival. **Science progress**, v. 86, n. 1-2, p. 77-101, 2003.
17. GERSTEIN, M.; LEVITT, M. Simulating water and the molecules of life. **Scientific American**, v.279, p.100-105, 1998.
18. SANZ, E., VEGA, C., ABASCAL, J. L. F., MACDOWELL. L. G. Phase Diagram of Water from Computer Simulation. **Physical Review Letters**, v.92, p.25, 2004.
19. VOLLHARDT, D.; WOLFLE, P. **The superfluid phases of helium 3**. 1 ed. London: Courier Corporation, 2013.
20. JAŹDŹEWSKA, M. et. Al. Structural properties of ice in confinement. **Journal of Molecular Liquids**, v. 283, p. 167-173, 2019.
21. Diagramas de fases da água. Disponível em:  
[http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/QFL%20605/Diag\\_fases.pdf](http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/QFL%20605/Diag_fases.pdf) . Acesso em 11 de jun. 2019.
22. HUANG, Y. et. Al. A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of the lowest-density clathrate s-III. **Science advances**, v.2 p.1-7, 2016.
23. CHAPLIN, M. **Water Structure and Science**. London: South Bank University, 2012.
24. ARUNAN, E. et. Al. Definition of the hydrogen bond. **Pure and Applied Chemistry**, v.83, p.1637-1641, 2011.
25. VIJAVA, B.; KOLNADAIVEL, P.; DEEPA, P. A theoretical perspective of the nature of hydrogen-bond types – the atoms in molecules approach. **Molecular Physics**, v.112, p.1609-1623, 2013.
26. GALKINA, Y. A.; KRYUCHKOVA, N. A.; VERSHININ, M. A.; OLESOV, B. A. Features of strong O–H···O and N–H···O hydrogen bond manifestation in vibrational spectra. **Journal of Structural Chemistry**, v.58, p.911–918, 2017.
27. QINGZHONG, L.; WANG, N.; ZHIWU, Y. Effect of hydration on the CH···O hydrogen bond: A theoretical study. **Journal of Molecular Structure**, v.847, p.1-3, 2007.
28. SURESH, S. J.; NAIK, V. M. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. **The Journal of Chemical Physics**, v.113, p.9727-9732, 2000.
29. BOYARKIN, O. V. et al. Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations, **Chemical Physics Letters**, v.568-569, p.14–20, 2013.
30. SHULTZ, M. J.; VU, T. H.; MEYER, B. Water: A Responsive Small Molecule. **Accounts of Chemical Research**, v.45, p.15–22, 2011.

31. VIJAYAP, B.; KOLANDAIVEL, P.; DEEPA, P. A theoretical perspective of the nature of hydrogen-bond types – the atoms in molecules approach. **Molecular Physics**, v.112, p.1609–1623, 2013.
32. OLIVEIRA, A. B. **Anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais em modelos contínuos de duas escalas para a água**. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre - RS, 2008.
33. ARCHER, D. G.; WANG, P. The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.19, p.371–411, 1990.
34. LIBARDI, P. L. **Dinâmica da Água no Solo**. São Paulo: Edusp, vol.6, 2005.
35. DAINTITH, J. **A dictionary of chemistry**. Oxford: Oup, 2008.
36. NELSON, D. L., & COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 7ª Ed. São Paulo: Artmed Editora, 2018.
37. VOET, D.; VOET, J. G. **Bioquímica**. 4ª Ed. São Paulo: Artmed Editora, 2013.
38. SCIORTINO, F., GEIGER, A., STANLEY, H. E. Effect of defects on molecular mobility in liquid water. **Nature**, v. 354 p. 218-239, 1991.
40. ASTHAGIRI, D.; PRATT, L. R.; KRESS, J. D.; GOMEZ, M. A. Hydration and mobility of HO-(aq). **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.101, p.7229-7233, 2004.
41. BAKKER, H. J.; KROPMAN, M. F.; OMTA, A. W. Effect of ions on the structure and dynamics of liquid water. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.17, p.3215-3224, 2005.
42. MÄEMETS, V.; KOPPEL, I. Effect of ions on the  $^{17}\text{O}$  and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of water. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions**, v.94, p.3261-3269, 1998.
43. LI, R.; JIANG, Z.; YANG, H. Effects of ions in natural water on the  $^{17}\text{O}$  NMR chemical shift of water and their relationship to water cluster. **Journal of Molecular Liquids**, v.126, p.14-18, 2006
44. ANSELL, S. et. Al. X-ray and neutron scattering studies of the hydration structure of alkali ions in concentrated aqueous solutions. **Biophysical Chemistry**, v.124, p.171-179, 2006.
45. CAPP, C. D. et. al. Effects of cations on the hydrogen bond network of liquid water: New results from X-ray absorption spectroscopy of liquid microjets. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.5301-5309.
46. LEE, Y. D.; THIRUMALAI, A.; HYEON, C. Ultrasensitivity of water exchange kinetics to the size of metal ion. **Journal of the American Chemical Society**, v.139, p.12334-12337, 2017.
47. MARCUS, Y. Concentration dependence of ionic hydration numbers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.118, p.10471-10476, 2014.

48. ROY, S.; BAER., M. D.; MUNDY G. Theory of ion-pairing, **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.13, p. 3470-347,2017.
49. ZAVITSAS, A. A. The nature of aqueous solutions: Insights into multiple facets of chemistry and biochemistry from freezing-point depressions. **Chemistry European Journal**, v.16, p.5942-5960, 2010.
50. ROY, S., BAER, M. D., MUNDY, C. J., & SCHENTER, G. K. Reaction rate theory in coordination number space: an application to ion solvation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.120, p. 7597-7605, 2016.
51. SANTOS, A. P. **Estudos em sistemas eletrolíticos: interfaces e colóides**. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre-RS, 2012.
52. MACHADO, C. D. **Estudo da influência de substâncias kosmotrópicas e caotrópicas na interação de moléculas unitárias orgânicas com nanoporos individuais protéicos**. Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife-PE, 2010.
53. HOFMEISTER, F. et. Archiv for experiment. **Pathol. u. Pharmakol.**, v.25, p.1-30, 1988.
54. PEGRAM, L. M. et. al. Why Hofmeister effects of many salts favor protein folding but not DNA helix formation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.107, p.7716-7721, 2010.
55. SUN, C. Q.; HUANG, Y.; ZHANG, X. Hydration of Hofmeister ions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.268, p. 1-24, 2019.
56. CRAY, J. A. et. al. Chaotropicity: a key factor in product tolerance of biofuel-producing microorganisms. **Current opinion in biotechnology**, v. 33, p.228-259, 2015.
57. HONG P.; NGUYEN N. V. A link between viscosity and cation-anion contact pairs: Adventure on the concept of structure-making/breaking for concentrated salt solutions. **Journal of Molecular Liquids**, Volume 263, p.109-117, 2018.
58. MORITA, T.; WESTH, P.; NISHIKAWA, K. How much weaker are the effects of cations than those of anions? The effects of  $K^+$  and  $Cs^+$  on the molecular organization of liquid  $H_2O$ . **The Journal of Physical Chemistry B**, v.118, p.8744-8749, 2014.
59. CRAY, J. A. et.al. Chaotropicity: a key factor in product tolerance of biofuel-producing microorganisms. **Current opinion in biotechnology**, v.33, p 228-259, 2015.
60. BALL, P.; HALLSWORTH, J. E. Water structure and chaotropicity: their uses, abuses and biological implications. **Physical Chemistry**, v.17, p.8297-8305, 2015.
61. HAYASHI, Y.; KATSUMOTO, Y.; OMORI, S. A. Liquid structure of the urea- water system studied by dielectric spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.111, p.1076-1080, 2007
62. STUMPE, M. C.; GRUBMÜLLER, H. Aqueous urea solutions: structure, energetics, and urea aggregation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.111, p.6220-6228, 2007.
63. STEVENSON, A. et. al. Is there a common water-activity limit for the three domains of life? **The ISME Journal**, v.9, p.1333, 2015.

64. RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de líquidos iônicos imidazólicos: interações interiônicas, organização estrutural e efeitos de micro-ambiente**. Tese de Doutorado, USP, São Paulo-SP, 2010.
65. CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. **Química Nova**, v. 24, p. 830–837, 2001.
65. EGOROVA, K. S., ANANIKOV, V. P. Fundamental importance of ionic interactions in the liquid phase: A review of recent studies of ionic liquids in biomedical and pharmaceutical applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 271-300, 2018.
66. HARADA, L. K. et. al. Insights into Protein-Ionic Liquid Interactions Aiming at Macromolecule Delivery Systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.29, p.1983-1998, 2018.
67. MORTON, M. D.; HAMER, C. K. Ionic liquids – The beginning of the end or the end of the beginning? – A look at the life of ionic liquids through patent claims. **Separation and Purification Technology**, v.196, p.3-9, 2018.
68. VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 44–60, 2017.
69. KROSSING, I. Why are ionic liquids liquid. A simple explanation based on lattice and solvation energies. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, p. 13427-13435, 2006.
70. ASLANOV, L. A. Ionic liquids: Liquid structure. **Journal of Molecular Liquids**, v.162, p.101–104, 2011.
71. PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry, **Chem. Soc. Rev.** v.37 p.123–150, 2008.
72. SHUKLA, S. K.; PANDEY, S. Applications of ionic liquids in biphasic separation: Aqueous biphasic systems and liquid–liquid equilibria. **Journal of Chromatography A**, v.1559, p.44-61, 2018.
73. BAHADER, A. et. al. Impact of ionic liquid's self-assembly on the crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride). **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p.115-119, 2019.
74. KOISHI, T. Molecular Dynamics Study of the Effect of Water on Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.122, p.12342-12350, 2018.
75. YEE, P.; SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. State of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Are the Ions Fully Dissociated? **The Journal of Physical Chemistry B**, v.117, p.12556-12566, 2013.
76. BORUN., A. Conductance and ionic association of selected imidazolium ionic liquids in various solvents: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p.214-224, 2018.

77. PATIL, A. B.; BHANAGE, B. M. Assessing ionicity of protic ionic liquids by far IR spectroscopy. **Journal of Molecular Liquids**, v.252, p.180-183, 2018.
- 78 PEREIRO, A. B. et. al. Solubility of inorganic salts in pure ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.55, p.29-36, 2012.
79. SATO, B. M. **Síntese e propriedades de líquidos iônicos e tensoativos**. Tese de Doutorado. USP, São Paulo-SP, 2011.
80. HAN, J.; WANG, Y. Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and ammonium tartrate at different temperatures: experimental determination and correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.56, p.3679-3687, 2011.
81. MAI, N. L.; KOO, Y. M.; HA, S. H. Separation characteristics of hydrophilic ionic liquids from ionic liquids-water solution by ultrasonic atomization. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 53, p.187-19, 2019.
82. IQBAL, M. et. al. Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. **Biological Procedures Online**, v.18, p.18, 2016.
83. HAYASHI, S.; HAMAGUCHI, H. Discovery of a magnetic ionic liquid [Bmim] FeCl<sub>4</sub>. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 12, p. 1590-1591, 2004.
84. SITZE, M. S. et al. Ionic liquids based on FeCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>2</sub>. Raman scattering and ab initio calculations. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 2298-2304, 2001.
85. GENC, S.; DERIN, B. Synthesis and rheology of ferrofluids: a review. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 3, p. 118-124, 2014.
86. SILVA, T. B. **Líquidos iônicos: alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações**. Tese de doutorado, UFPEL, Pelotas-RS, 2004.
87. FARRAH, H. E.; LAWRENCE, G. A.; WANLESS, E.J. Solubility of calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105° C. **Hydrometallurgy**, v. 86, n. 1-2, p. 13-21, 2007.
88. HEREDIA, A. S. Experimentos de química recreativa com sulfato de cobre pentahidratado. **Revista Eureka**, v.3, p. 467-484, 2006.
89. BRAGA, P.; FRANÇA, S. Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e amblygonita. Valorização de Pegmatitos Litíferos. **Revista Martins**, v.1, p. 55-61, 2011.
90. BULGARIU. L.; BULGARIU D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems, **Separation and Purification Technology**, v.118, p.209-216, 2013
91. VICENTE, A. F.; MALPIEDI, L. P. Design of novel aqueous micellar two-phase systems using ionic liquids as co-surfactants for the selective extraction of (bio)molecules, **Separation and Purification Technology**, v.135, p.259-267, 2014.

92. COSTA, A. R.; COIMBRA, J. S.; FERREIRA, L.A. Partitioning of bovine lactoferrin in aqueous two-phase system containing poly(ethylene glycol) and sodium citrate. **Food Bioprocess**, v.95, p.118-124, 2015.
93. NEVES, C. M. et. al. Understanding the effect of ionic liquids as adjuvants in the partition of biomolecules in aqueous two-phase systems formed by polymers and weak salting-out agents. **Biochemical Engineering Journal**, v.141, p.239-246, 2019.
94. EFFIO, C. L. et.al. Downstream processing of virus-like particles: Single-stage and multi-stage aqueous two-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v.1383, p.35-46, 2015.
95. JACINTO, M. J. et. al. Optimization and miniaturization of aqueous two phase systems for the purification of recombinant human immunodeficiency virus-like particles from a CHO cell supernatant. **Separation and Purification Technology**, v.154, p.27-35, 2015.
96. PRAT, L. R. Introduction: Water. **Chemical Review**, v. 102, p. 2625–2626, 2002.
97. SOARES, R. R.; AZEVEDO, A. M. Partitioning in aqueous two-phase systems: Analysis of strengths, weaknesses, opportunities and threats. **Biotechnology Journal**, v.10, p.1158-1169, 2015.
98. PEREIRA, A. D. S. et. al. Study of alpha-amylase obtained by solid state fermentation of cassava residue in aqueous two-phase systems. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.35, p.1141-1152, 2018.
99. GRABER, T. A. Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures: Experimental Determination and Correlation. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 49, p. 1661–1664, 2004
100. HAN, Y. Liquid-liquid equilibria of ionic liquid 1-Butyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate + sodium and ammonium citrate aqueous two-phase systems at ( 298.15, 308.15 and 323.15) K. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 55, p. 3749–3754, 2010.
101. RITO-PALOMARES, M. Practical application of aqueous two-phase partition to process development for the recovery of biological products. **Journal Chromatography B**, v. 807, p. 3-11. 2004.
102. SOUZA, R. L. et.al. S.Lipase purification using ionic liquids as adjuvants in aqueous two-phase systems. **Green Chemistry**, v.17, p. 3026-3034, 2015.
103. ALBERTSSON, P. A. **Partition of Cell Particles and Macromolecules**. 1ª ed. Nova York: Wiley, 1986.
104. MERCHUCK, J.C.; ANDREWS, B. A.; ASENIO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. **Journal Chromatography B**. v.711, p. 285-293, 1998.
105. ZASLAVSKY, B. Y. **Aqueous two-phase partitioning**. Nova York: Marcel Decker, 1995.
106. ALVES, K. C. N. **Modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros**. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2008.

107. CARNITI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A critical analysis of the hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibra**. v.2, p.39-47, 1978.
108. PHONG, W. N.; SHOW, P. L.; CHOW, Y. H.; LING, T. C. Recovery of biotechnological products using aqueous two phase systems. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.126, p.273–281, 2018.
109. BRIDGES, N. J.; GUTOWSKI, K. E.; ROGERS, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). **Green Chemistry**, v. 9, p.177–183, 2007.
110. ZHANG, Y.; CREMER, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 10, p. 658-663, 2006.
111. MADEIRA, P. P. et. al. Correlations between distribution coefficients of various biomolecules in different polymer/polymer aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibra**, v. 267, p.150-157, 2008.
112. COUTINHO, J. A. P. et. al. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v.75, p. 39-47, 2010.
113. ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: phase separation and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1238, p. 1-10, 2012.
114. YAO, T.; YAO, S. Magnetic ionic liquid aqueous two-phase system coupled with high performance liquid chromatography: A rapid approach for determination of chloramphenicol in water environment. **Journal of Chromatography A**, v. 1481, p. 12-22, 2017.
115. RUIZ-ANGEL, M. J.; PINO, V.; CARDA-BROCH, S.; BERTHOD, A. Solvent systems for countercurrent chromatography: an aqueous two phase liquid system based on a room temperature ionic liquid. **Journal of Chromatography A**, v.1151, p. 65-73, 2007.
116. ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEHZEDH, S. Partitioning of amino acids in the aqueous biphasic system containing the water-miscible ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and the water-structuring salt potassium citrate. **Biotechnology Progress**, v. 27, p. 986–997, 2011.
117. PEI, Y. et. al. Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. **Separation and Purification Technology**, v.64, n.3, p.288-295, 2009.
118. ZHANG, D. L.; DENG, Y. F.; CHEN, J. Enrichment of aromatic compounds in water using ionic liquids and their aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 45, p.663-669, 2010.
119. AKAMA, Y.; SALI, A. Extraction mechanism of Cr(VI) on the aqueous two-phasesystem of tetrabutylammonium bromide and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mixture. **Talanta**, v. 57, p. 681-686, 2002.
120. DU, Z.; YU, Y. L.; WANG, J. H. Extraction of proteins from biological fluids by use of an ionic liquid/aqueous two-phase system. **Chemistry European Journal**, v.13, p.2130, 2007.
121. ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

122. PREDEL, B.; HOCH, M.; POOL, M. J. **Phase diagrams and heterogeneous equilibria: a practical introduction**. New York : Springer Science & Business Media, 2013.
123. SILVA, L. H. M. **Uso da calorimetria em estudos físico-químicos de processos responsáveis pela formação de sistemas líquidos bifásicos contendo poli (óxido de etileno)**. Tese de doutorado. UNICAMP, Campinas - SP, 2001.
124. ROCHA, P. et. al. Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+ organic salts+ H<sub>2</sub>O and PPO+ organic salts+ H<sub>2</sub>O aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.305, p. 1-8, 2011.
125. SILVA, L. H. M. D., LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**. v.29, p. 1345-1351, 2006.
126. GIRALDO-ZUÑIGA, A. D. **Extração líquido-líquido usando sistemas aquosos bifásicos: uma revisão estratégia de purificação das proteínas  $\alpha$ -lactoalbumina e  $\beta$ -lactoglobulina do soro de queijo**. Tese de Doutorado. UFV, Viçosa-MG, 2003.
127. OTHMER, D.; TOBIAS, P. Liquid-liquid extraction data-the line correlation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.34, p. 693-696, 1942.
128. GONZALEZ-TELLO, P.; CAMACHO, F.; BLAZQUEZ, G. Liquid-liquid equilibrium in the system poly (ethylene glycol)+ MgSO<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>O at 298 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.41, p.1333-1336, 1996.
129. EDMOND, E.; OGSTON, A. G. An approach to the study of phase separation in ternary aqueous systems. **Biochemical Journal**, v.109, 569-576, 1968.
130. LIU, Z. S. et. al. Mechanism of molecular recognition on molecular imprinted monolith by capillary electrochromatography. **Journal of Chromatography A**, v.1087, p.20-28, 2005.
131. MALPIEDI, L. P.; FERNÁNDEZ, C.; PICÓ, G.; NERLI, B. Liquid-liquid equilibrium phase diagrams of polyethyleneglycol+ sodium tartrate+ water two-phase systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.53, p.1175-1178, 2008
132. SILVÉRIO, S. C. et al. Effect of aqueous two-phase system constituents in different poly (ethylene glycol)-salt phase diagrams. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 4, p. 1203-1208, 2012.
133. ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SADEGHI, R.; HAMIDI, A. A. Liquid-Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Polyethylene Glycol and Sodium Citrate: Experiment and Correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, p. 149-155, 2004.
134. ISLAM, A. W.; JAVVADI, A.; KABADI, V. N. Universal Liquid Mixture Models for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria in the Hexane-Butanol-Water System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.50, n.2, p.1034-1045, 2010.
135. GAO, Y. L. et. al. Thermodynamics of ammonium sulfate-polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part1. Experiment and correlation using extended uniquac equation. **Fluid Phase Equilibria**, v.63, 157-171, 1991.

136. SADEGHI, R. Aqueous two-phase systems of poly (vinylpyrrolidone) and potassium citrate at different temperatures-experimental results and modeling of liquid-liquid equilibrium data. **Fluid Phase Equilibria**, v.246, p.89-95, 2006.
137. ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; ABDIZADEH-ALIYAR, V. Thermodynamic studies on the complete phase diagram of the ternary aqueous system containing polyvinylpyrrolidone 3500 and sodium sulfate at different temperatures: Experiment and correlation. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 98, p. 71-80, 2016.
138. ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SADEGHI, R. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of the aqueous two-phase system polyvinylpyrrolidone-sodium dihydrogen phosphate. **Fluid Phase Equilibria**, v.203, p.177-191, 2002.
139. SIMONI, L. D., LIN, Y., BRENNECKE, J. F.; STADTHER, M. A. Modeling liquid-liquid equilibrium of ionic liquid systems with NRTL, electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, n.1, p.256-272, 2008.
140. ZHANG, J.; WANG, Y.; STEVENS, G. W.; FEI, W. A state-of-the-art review on single drop study in liquid-liquid extraction: Experiments and simulations. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 12, p. 2857-2875, 2019.
141. CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. 1ª ed. Rio de Janeiro: L.T.C., 1986.
142. ALVARENGA, B. G.; VIRTUOSO, L. S.; LEMES, N. H. T.; LUCCAS, P. O. Phase behaviour at different temperatures of an aqueous two-phase ionic liquid containing ([Bmim]BF<sub>4</sub>+ manganese sulfate+ water). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.61, p. 45-50, 2013.
143. WANG, Y.; HAN, J.; LIU, J.; HU, Y. Liquid-liquid equilibrium phase behavior of iminazolium-based ionic liquid aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and different electrolytes ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 298.15 K: Experimental and correlation. **Thermochimica Acta**, v.557, p. 68-76, 2013.
144. AGUIAR, C. D. et. al. Phase behaviour at different temperatures of ionic liquid based aqueous two-phase systems containing {[Bmim]BF<sub>4</sub>+ salt sulfate (Zn<sup>2+</sup> or Ni<sup>2+</sup>)+ water}. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 108, p.105-117, 2017
145. TANG, X. et.al. The study of phase behavior of aqueous two-phase system containing [C<sub>n</sub>mim]BF<sub>4</sub>(n = 2,3,4) + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>O at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, 2014.
146. ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; NEMATIKANDE, E. Study of liquid-liquid and liquid-solid equilibria of the ternary aqueous system containing poly ethylene glycol dimethyl ether 2000 and tri-potassium phosphate at different temperatures: experiment and correlation. **Calphad**, v. 34, p. 478-486., 2010.
147. HEY, M. J.; JACKSON, D. P.; YAN, H. The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly (ethylene glycol). **Polymer**, v.46, p. 2567-2572, 2005.

148. HAN, J. et. al. Liquid–liquid equilibria of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and sodium citrate/tartrate/acetate aqueous two-phase systems at 298.15 K: experiment and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, p. 98-103, 2010.
149. MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions**, v.87, p. 2995-2999, 1991.
150. MARCUS, Y. The thermodynamics of solvation of ions. Part 2. The enthalpy of hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions** v.83, p. 339-349, 1987.
151. MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 6. The standard partial molar volumes of aqueous ions at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions**, v.89, p.713-718, 1993.
152. MERCHUK, J. C., ANDREWS, B. A., ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: studies on phase inversion. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. v. 711, p. 285-293, 1998.