

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-UNIFAL-MG

CÍNTIA DAS DORES AGUIAR

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM NOVOS
SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR
[BMIM]BF₄ + SULFATOS DE NÍQUEL, ZINCO E/OU COBRE**

**Alfenas/MG
2016**

CÍNTIA DAS DORES AGUIAR

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM NOVOS SISTEMAS
AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR [BMIM]BF₄ +
SULFATOS DE NÍQUEL, ZINCO E/OU COBRE**

Dissertação para exame de defesa de mestrado
apresentado como parte dos requisitos do Programa de
Pós-graduação em Química da Universidade Federal de
Alfenas - UNIFAL-MG.

Área: Físico-Química

Orientador: Dr. Luciano Sindra Virtuoso

Co-orientador: Dr. Nelson Henrique T. Lemes

Alfenas/MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Aguiar, Cíntia das Dores.

Estudo do equilíbrio de fases em novos sistemas aquosos bifásicos formados por [Bmim]BF₄+ sulfatos de níquel, zinco e/ou cobre / Cíntia das Dores Aguiar. -- Alfenas/MG, 2016.

74 f.

Orientador: Luciano Sindra Virtuoso.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Líquidos Iônicos. 3. Diagramas de fase.
I. Virtuoso, Luciano Sindra. II. Título.

CDD-541

Cíntia das Dores Aguiar

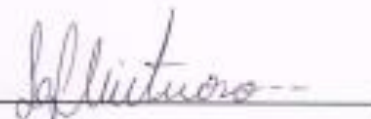
**“Estudo do equilíbrio de fases em novos sistemas aquosos
bifásicos por [Bmim]BF₄ + sulfatos de níquel, zinco e/ou
cobre”**

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

Aprovado em: 25/02/2016

Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura:



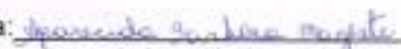
Prof. Dr. José Maurício Schneedorf Ferreira da
Silva
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura:



Profa. Dra. Aparecida Barbosa Mageste
Instituição: UFOP

Assinatura:



AGRADECIMENTOS

O meu primeiro agradecimento é dirigido ao Professor Luciano Sindra Virtuoso, pela confiança e pelo incansável trabalho de supervisão e por todo o conhecimento que fez questão em me transmitir, neste período. Obrigado por me ter despertado para algo chamado Ciência, e por todo o entusiasmo colocado em cada descoberta. Além da participação ativa em todo o trabalho científico, agradeço o fato da vertente humana nunca ter sido descurada, fazendo com que seja um prazer trabalhar consigo.

Agradeço ao Prof. Nelson H. Texeira Lemes, ao apoio e incentivo, e por ter me recebido inúmeras vezes para desenvolvimento do meu trabalho.

Um agradecimento especial ao Prof. Pedro Lucas Orival por toda a sua disponibilidade e apoio, na utilização do espectrômetro de absorção atômica.

Aos companheiros de jornada professores e funcionários em especial aos colegas do Grupo de pesquisa em Colóides pelo amplo compartilhamento de conhecimento tão necessários para conclusão deste trabalho.

Gostaria também de deixar um agradecimento especial a todos os meus amigos, com quem partilhei momentos de trabalho e lazer: Luana Giusto, Andressa Vasques, Carolina Nasser, Poliana Machado, Rafael Gomes, Thaila Viana, Marcela Albertini, Mayara Farias.

Todas as dificuldades inerentes ao percurso do mestrado nunca seriam ultrapassadas sem o apoio da minha família. Obrigada à minha mãe Ana Lúcia e meu pai Antônio Carlos Aguiar, ao meu irmão pelo carinho e afeto tão carinhosamente me dedicados e a minha avó Tereza Montijo que tanto me incentivou.

Um agradecimento pelo financiamento com uma bolsa concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” (CAPES) e a “Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais” (FAPEMIG, Belo Horizonte, Brasil).

Enfim, minha sincera gratidão à todos que acompanharam e colaboram para realização deste trabalho.

*“O homem que considera sua razão infalível,
está bem perto do erro.”*

- Alan Kardec

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de novos SAB através do levantamento de dados termodinâmicos de diferentes sistemas formados por soluções de sulfato de Níquel, Zinco e/ou Cobre com líquido iônico (LI) tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]BF₄) e água. Foram obtidos nove diagramas de fases nas temperaturas de 283,15, 298,15 e 313,15 K. Avaliou-se o efeito das mesmas e como a natureza do sal influencia no equilíbrio líquido-líquido destes SAB. Para o SAB formado por sulfato de cobre observou-se a precipitação do sal com o aumento do comprimento da linha de amarração. Os dados experimentais das curvas binodais foram ajustados pela equação de Merchuk e os dados de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados pelas equações de Othmer-Tobias e Bancroft apresentando valores de R^2 superiores a 0,9. O efeito salting out no processo de segregação de fases foi avaliado quantitativamente por meio da equação de Setschenow.

Palavras chaves: equilíbrio líquido-líquido; líquidos iônicos; diagramas de fases.

ABSTRACT

This study aimed at obtaining and characterization of new SAB by surveying thermodynamic data from different systems formed by nickel sulfate solution, zinc and / or copper with ionic liquid (IL) tetrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium ([Bmim] BF₄) and water. nine phase diagrams were obtained at temperatures of 283.15, 298.15 and 313.15 K. We evaluated the effect thereof and the nature of the salt influences the liquid-liquid equilibrium of these SAB. For the SAB formed by copper sulfate was observed the precipitation of salt with increasing length of the mooring line. The experimental data of the binodal curves were fitted by equation Merchuk and liquid-liquid equilibrium data were correlated by the equation Othmer-Tobias and Bancroft presenting R² values higher than 0.9. The salting out effect in the phase separation process was quantitatively assessed by Setschenow equation.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium; ionic liquid; phase diagrams.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** Diagrama de fases expresso em (a) coordenadas retangulares, e (b) coordenadas triangulares. 17
- Figura 2 -** Estrutura e nomes de cátions e ânions mais comuns em LI. 23
- Figura 3 -** Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido, nas temperaturas de 283,15 (●); 298,15 (□) e 313,15 K (○), para os SAB formados por (a) [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O e (b) [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O. As linhas de amarração tracejadas referem-se aos SAB que sofreram inversão de fases 34
- Figura 4 -** Comparação entre os diagramas de fase para o sistema [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O na temperatura de 298,15K (●) da literatura (WANG et al., 2013) e (□) obtidos experimentalmente. 37
- Figura 5 -** Efeito salting-out para diferentes cátions em SAB formados por [Bmim]BF₄ + sal sulfato + H₂O à 298.15 K: (○) NiSO₄; (▲) MgSO₄; (Δ) ZnSO₄; (▼) Li₂SO₄ (WANG et al., 2013); (■) MnSO₄ (ALVARENGA et al., 2013); (□) Na₂SO₄ (LI et al., 2010); e (◄) (NH₄)₂SO₄ (TANG et al., 2014)..... 40
- Figura 6 -** Relação entre a molaridade de saturação de solubilidade : (a) $\Delta_{hid}G$; (b) $\Delta_{hid}H$; (c) $\Delta_{hid}S$; (d) V_{m0} 41
- Figura 7 -** Relação entre o comprimento da linha de amarração (CLA) expressas em fração mássica e $\Delta_{tr}G_0$ das misturas formadas por: ZnSO₄ (■) em 283.15 K; (●) em 298.15 K; (▲) em 313.15 K; e por NiSO₄ (□) em 283.15 K; (○) em 298.15 K; (Δ) e 313.15 K. 44
- Figura 8 -** Curvas binodais para os sistemas de (a) [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O à 283,15 (●); 298,15 (Δ) e 313,15 (○) K e (b) [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O à 283,15 (●); 298,15 (Δ) e 313,15 (○) K, (b) com as respectiva previsão para a temperatura 320,15 K. 51
- Figura 9 -** Curvas binodais para o sistema [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O nas temperaturas de 283,15 (●); 298,15 (○) e 313,15 K (□). As concentrações estão expressas em porcentagem da fração mássica. 56
- Figura 10-** (a) Pontos das linhas de amarração 3,4 e 5 do sistema de CuSO₄+ [Bmim]BF₄ + H₂O à 283,15K; (b) Fases dos pontos coletados. 57

Figura 11 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido-sólido do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 283,15 K. As concentrações foram expressas em porcentagem da fração mássica.	58
Figura 12 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido-sólido do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 298,15 K. As concentrações foram expressas e porcentagem de fração mássica.	58
Figura 13 - Sistemas a 298,15 K referente à linha de amarração 5 para estudo do comportamento de formação de precipitado.	59
Figura 15 - Gráfico de IV para o precipitado formado na linha de amarração 5 para o sistema de $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 298,15 K. (a) Espectro referente ao CuSO_4 ; (b) Espectro referente ao $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$; (c) Espectro referente ao precipitado sem lavar ; (d) Espectro referente ao precipitado lavado com água MiLLi-Q.....	61
Figura 16 - (a) Pontos das linhas de amarração 3,4 e 5 do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 313,15 K; (b) Fases dos pontos coletados.....	62
Figura 17 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido-sólido para o sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 313,15 K. As concentrações foram expressas em porcentagem de fração mássica.	62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Dados de equilíbrio para o SAB formado por [Bmim]BF₄ (1) + ZnSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas (283,15; 298,15; 313,15) K em porcentagem mássica e pressão atmosférica de (≈94 kPa).^a 30
- Tabela 2** - Dados da curva binodal para o sistema formado por [Bmim]BF₄ (w₁) + ZnSO₄ (w₂) + H₂O (w₃) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica de (≈94 kPa).^a 31
- Tabela 3** - Dados do equilíbrio para o SAB formado por [Bmim]BF₄ (1) + NiSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica de (≈94 kPa).^a 32
- Tabela 4** - Dados da curva binodal para o sistema formado por [Bmim]BF₄ (w₁) + NiSO₄ (w₂) + H₂O (w₃) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica de (≈94 kPa).^a 33
- Tabela 5** - Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear (R²) para as linhas de amarração para os sistemas [Bmim]BF₄ (1) + ZnSO₄ (2) + H₂O (3) e [Bmim]BF₄ (1) + NiSO₄ (2) + H₂O são apresentadas em (283,15; 293,15 e 313,15)K..... 38
- Tabela 6** - Os valores experimentais de energias livres de Gibbs, entalpia, entropia e volume molar parcial de hidratação para alguns cátions..... 40
- Tabela 7** - Parâmetros termodinâmicos de transferência obtidos para a SAB formados por [Bmim] BF₄ + ZnSO₄ e NiSO₄ + H₂O em diferentes temperaturas..... 44
- Tabela 8** - Parâmetros dos modelos de Othmer-Tobias e Bancroft para os SAB estudados. 46
- Tabela 9** - Novos ajustes dos dados experimentais da equação de Othmer-Tobias (8), erros sistemáticos, aditivos e multiplicativos e erros aleatórios. 47
- Tabela 10** - Valores dos parâmetros da equação (15) e (16), para ([Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O e [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O) na T= (283,15; 298,15 e 313,15 K). 50
- Tabela 11** - Concentração dos componentes do SAB formado por [Bmim]BF₄ (1) + CuSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas (283,15; 298,15; 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica (≈94 kPa)^a. 54

Tabela 12 - Concentração dos componentes ao longo da curva binodal para o sistema formado por [Bmim]BF ₄ (w ₁) + CuSO ₄ (w ₂) + H ₂ O (w ₃) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15) ^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica (≈94 kPa) ^a	55
Tabela 13 - Dados referentes as concentrações dos pontos 1, 2, 3 e 5 após a coleta de fases com o passar do tempo.	60
Tabela 14 - Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear (R ²) para as linhas de amarração para os sistemas [Bmim]BF ₄ + CuSO ₄ + H ₂ O são apresentadas em (283,15; 293,15 e 313,15)K.....	63
Tabela 15 - Parâmetros dos modelos de Othmer-Tobias e Bancroft para os sistemas estudados.	64
Tabela 16 - Valores dos parâmetros da equação (15) e (16), para [Bmim]BF ₄ + CuSO ₄ + H ₂ O na T= (283,15, 298,15 e 313,15 K.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Bmim]BF ₄	Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio
CLA	Comprimento da linha de amarração
ILA	Inclinação da linha de amarração
LA	Linha de amarração
CuSO ₄	Sulfato de cobre
IV	Infravermelho
ILA	Inclinação da linha de amarração
K_p	Coefficiente de partição
LI	Líquido Iônico
MM	Massa molar
NiSO ₄	Sulfato de níquel
PEG	Poli(etileno glicol)
SAB	Sistema(s) aquoso(s) bifásico(s)
$\Delta_{sol}G$	Varição da Energia livre de Gibbs total da solução
$\Delta_{hid}G$	Varição da Energia livre de Gibbs de hidratação
ZnSO ₄	Sulfato de zinco
W ₁	Porcentagem mássica do componente 1
W ₂	Porcentagem mássica do componente 2

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Termodinâmica dos SAB	18
2.2	Líquido iônico	21
3	OBJETIVOS	25
4	METODOLOGIA	26
4.1	Materiais	26
4.2	Construção das curvas bimodais	26
4.3	Determinação das linhas de amarração	27
4.4	Construção dos diagramas de fases	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1	Estudo do equilíbrio líquido-líquido em novos sistemas aquosos bifásicos formados por [Bmim]BF₄+ sulfatos de níquel e zinco	28
5.1.1	Diagrama de fase e efeito da temperatura	30
5.1.2	Coefficientes de Salting out.....	37
5.1.3	Efeito do cátion	39
5.1.4	Correlação do equilíbrio líquido-líquido.....	45
5.1.5	Ajuste da curva binodal.....	48
5.2	Estudo do equilíbrio líquido-líquido-sólido no sistema aquoso trifásico formado por [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O	52
5.2.1	Diagrama de fase e efeito da temperatura	53
5.2.2	Coefficientes Salting-Out	63
5.2.3	Correlação do equilíbrio líquido-líquido.....	63
5.2.4	Ajuste da curva binodal.....	64
6	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

É de grande interesse da área de saúde, alimentos e biotecnologia processos que permitam a extração e purificação de diversos compostos com o objetivo de se obter um determinado produto. Sabe-se, por exemplo, que a purificação de materiais biológicos são complexos devido às diversas características do meio e particularidades desses constituintes (ALBERTSSON, 1989). Nesse sentido, diversas técnicas de separação como, cromatografia de afinidade, troca iônica, eletroforese, arraste de vapor, cristalização e sistemas de extração líquido-líquido têm sido utilizadas.

Particularmente, estudos e aplicações de equilíbrio líquido-líquido tem tido destacada importância em processos industriais de extração/purificação e/ou pré-concentração de solutos diversos (BARBOSA, 2013). Entretanto extrações em sistemas multifásicos tradicionais utilizam solventes orgânicos altamente tóxicos e nocivos para determinadas biomoléculas (DA SILVA et al., 2006). Uma alternativa eficiente tem sido a utilização de sistemas aquosos bifásicos (SAB) que por terem em sua composição grande quantidade de água e sais, polímeros e/ou líquidos iônicos (LI), são usados comumente para extrair/purificar com eficiência diversos materiais sem alterar a estrutura dos mesmos. Cabendo ressaltar que o processo de extração/purificação representa normalmente 50 a 90% do custo de produção para uma indústria (FERREIRA et al., 2009). Nesse sentido, os SAB tem sido investigados como uma promissora alternativa para extração/purificação líquido-líquido, visando alto rendimento, pureza, baixo investimento energético e relativo baixo custo de produção devido ao fato dos materiais constituintes utilizados na sua construção serem recicláveis (HAGHTALAB; JODA, 2009). Dessa forma, vários estudos vêm sendo realizados para encontrar novos SAB apropriados para purificação de diversas biomoléculas, bem como condições adequadas para funcionamento da partição de diversos biocompostos (CARVALHO et al., 2007).

Assim, a extração em sistemas líquido-líquido, como SAB pode ser uma alternativa eficiente que pode ser empregada de forma simples e rápida em um processo industrial (KANT et al., 2013). Pois a extração entre duas fases aquosas se caracteriza como uma técnica de alta seletividade, cujos reagentes em sua maioria são menos tóxicos (AMID et al., 2013). Dessa forma, os SAB estão se tornando uma técnica eficiente que permite que o material de interesse fiquem estáveis no sistema e não desnaturem como no caso de enzimas devido ao ambiente de alta concentração de água e reagentes menos nocivos (JAFELICI;

VARANDA, 1999). Os SAB se caracterizam essencialmente por serem misturas de substâncias químicas diferentes em uma determinada concentração e temperatura que se separam em duas fases distintas (LYKLEMA, 2014). Assim as substâncias em estudo encontram-se dispersas em microescala, podendo estar presente em ambas às fases do sistema (BULGARIU; BULGARIU, 2013).

O primeiro relato sobre SAB é atribuído ao microbiologista Beijerinck que, em 1896 verificou que misturas de ágar ou gelatina + amido+ água em determinadas condições de temperatura e composição da mistura segregavam em duas fases sendo que em cada uma delas o componente majoritário era água (ALBERTSSON, 1986; BARBOSA, 2013). Este fenômeno foi então relatado à comunidade científica sem aprofundamento na questão sobre a ocorrência do fenômeno. A partir daí, vários cientistas iniciaram investigações sobre os SAB, mas foi somente na década de 50 que o bioquímico sueco Per-Åke Albertsson percebeu que o fato destes sistemas serem compostos por mais de 80% de água, com característica distintas entre as fases, tornava-os potenciais sistemas para separação de biomoléculas como proteínas e outros materiais de origem biológicas (ALBERTSSON, 1986). Portanto, Albertsson utilizou em suas pesquisas SAB formados por PEG + dextrana + água e PEG + sal + água para purificação de proteínas obtendo resultados satisfatórios. Albertsson mostrou assim que os SAB poderiam ser utilizados para extração/purificação de outros biomateriais (CARVALHO et al., 2007; AMID et al., 2013).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os SAB são formados por misturas ternárias ou pseudo-ternárias de diversos componentes. Dessa forma são encontrados diversos relatos na literatura especializada de SAB formados por misturas aquosas de: 2 polímeros segundo trabalho de Albertsson (1986), polímero + sal inorgânico no trabalho de Zaslavsky (1995), sal inorgânico + líquido iônico segundo Bridges (2007) e sais e/ou polímeros com surfactantes iônicos e não iônicos para Patra e Barakat (2011).

As explicações de como os SAB se formam ainda não estão bem estabelecidas devido as inúmeras características que estes sistemas apresentam em relação aos diversos componentes que podem o formar. Segundo Albertsson (1986), muitos pares de polímeros hidrofílicos são incompatíveis em soluções aquosas, originando duas fases que coexistem em equilíbrio uma com a outra e cada uma das fases predomina água e um dos tipos de polímeros. Nesse caso, a separação de fase em mistura de polímeros se dá devido à elevada massa molecular dos polímeros combinada com as interações entre suas cadeias. Entretanto, existem diversos fatores que podem influenciar a formação de SAB, cabendo ressaltar que são bem distintas as características de SAB formados por, polímero + polímero, polímero + sal e LI + sal em água (ZASLAVSKY, 1995).

Os sais sulfatos em sua maioria se destacam por apresentarem grande eficiência em promover a separação de fase seja na presença de polímeros ou de líquidos iônicos. Esta capacidade dos sulfatos em induzir a segregação de fases tem sido correlacionada a chamada série de Hofmeister, que consiste na classificação dos íons baseada na sua habilidade de salting-out. Para mistura de sal e líquido iônico, uma concentração elevada de sal em uma solução aquosa de líquido iônico pode induzir a separação de fase formando uma fase inferior rica em sal e uma fase superior rica em líquido iônico (HEY, et al., 2005).

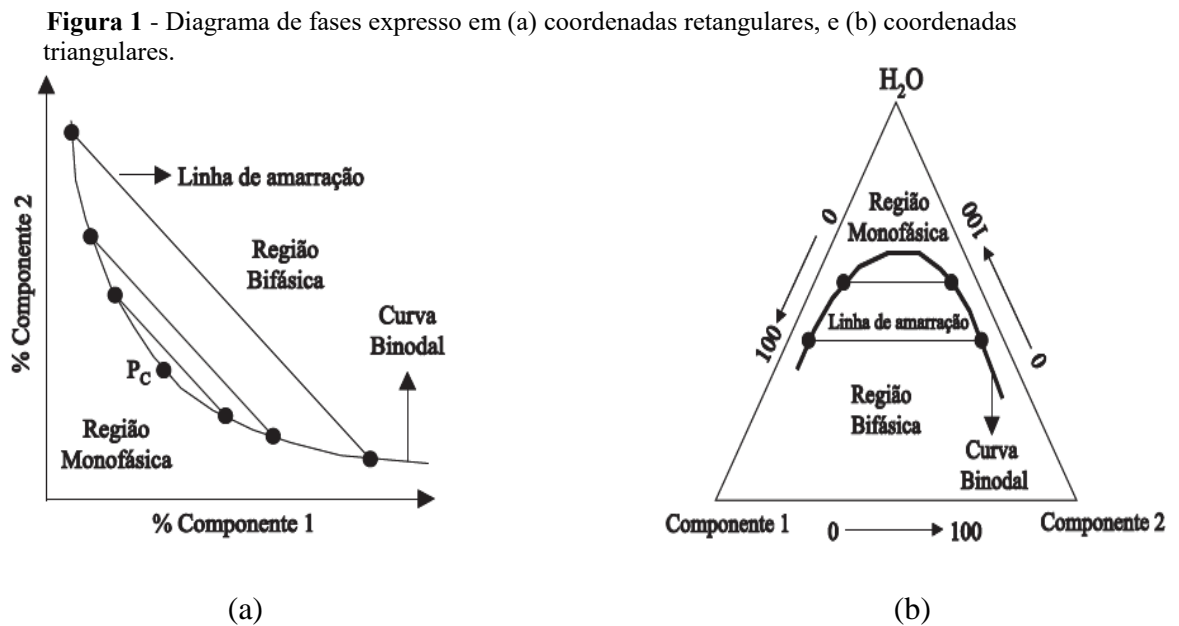
Em relação às interações que ocorrem no meio, os ânions são mais eficientes que os cátions na capacidade de induzir a formação de SAB. Ânions como o SO_4^{2-} são muito efetivos em induzir a separação de fase com polietilenoglicol (PEG). Estudos evidenciam que estes ânions possuem o mesmo comportamento em relação à indução de separação de fase em sistemas formados por sais sulfatos e líquidos iônicos (YIN et al., 2013). O entendimento de como este processo ocorre ainda é desconhecido, mas uma explicação qualitativa para a separação de fase destes sistemas pode estar relacionado ao grau com que ocorre a interação do cátion do LI com os átomos de oxigênio da água (TRETINI, 2014).

Em geral, os SAB são fáceis de montar e envolvem simples operações unitárias que permitem o contato dos componentes que constituem o sistema levando a separação espontânea das fases. Entretanto, este processo para SAB formados por polímeros não é tão rápido quanto aquele que ocorre com solventes orgânicos, podendo variar de alguns minutos ou até algumas horas, e isso acontece devido a diferença de densidade e viscosidade das duas fases (TRENTINI, 2014; ZASLAVSKY, 1995). Para contornar esse problema no processo de separação de fases tem sido utilizada a centrifugação da mistura que faz com que a separação das fases ocorra mais rapidamente. Além da segregação lenta, alguns sistemas bifásicos que utilizam misturas de polímeros podem ser relativamente caros, principalmente os que fazem uso de dextrana. Além disso, complicações podem ocorrer em isolar moléculas biológicas purificadas a partir da fase do polímero. Entretanto, tem se tornado um eficiente método para purificação de aminoácidos, proteínas e biomoléculas diversas segundo Nandini e Rastogi (2011) apresentando vantagens como baixa toxicidade, polaridade e sendo possível a recuperação dos componentes formadores, o que diminui os custos do processo (JAFELICI e VARANDA, 1999).

Dentre os sistemas que tem sido utilizado com frequência podemos destacar os que utilizam em sua composição sais sulfatos, comumente utilizados em processos de extração. Cabendo ressaltar que a escolha do sal a ser utilizado tem impacto direto na separação, concentração e purificação (BRIDGES et al., 2007; NANDINI; RASTOGI, 2011). Dessa forma, o conhecimento físico e químico do sistema é importante, assim como o levantamento de diagramas de fase que descrevam estes SAB. Entretanto, este é um trabalho muitas vezes demorado devido ao grande número de variáveis envolvidas. De uma forma geral, consiste inicialmente em titular uma solução aquosa concentrada no componente 1 (por exemplo o líquido iônico), com uma solução concentrada no componente 2 (sal sulfato) e vice-versa, sob condições de temperatura e pressão controlada (HAN et al., 2010). A titulação turbidimétrica como é conhecida este processo baseia-se na turbidez da solução para indicar o ponto final da titulação. A titulação ocorre até que seja visualizada a primeira turvação (primeiro ponto em que o sistema torna-se heterogêneo). Após, determinado esse ponto é adicionado ao sistema alíquotas definidas de água para que o mesmo volte a ficar homogêneo novamente. E nova titulação é conduzida até observar que a curva spinodal não se altera mais. Essa curva é formada com base na densidade e nos volumes gastos das soluções titulantes obtidas experimentalmente (HAN et al., 2010). A partir da linha spinodal são escolhidos pelo menos cinco pontos globais de composição que irão fornecer sistemas aquosos bifásicos e a

linha binodal, e as respectivas linhas de amarração que são determinadas pela análise das composições das fases na situação de equilíbrio.

Os SAB apresentam grande dependência de fatores diversos como, temperatura, composição da mistura, natureza dos componentes, massa molar do polímero, constituição do líquido iônico, pH do meio, dentre outros fatores. Portanto faz se necessário a construção de diagramas de fase, pois estes expressam as concentrações dos componentes do sistema. Assim, representações de diagramas de fase podem ser tanto retangulares onde é expressa a composição de dois dos três componentes, sendo que a porcentagem do terceiro componente é obtida pela diferença da soma dos dois primeiros em relação ao total. E no diagrama ternário os três componentes são expressos nos três eixos de um triângulo equilátero onde a composição é indicada por um ponto no triângulo, como pode ser observar na Figura 1.



Fonte: adaptado de (DA SILVA et al., 2006).

Na Figura 1 a linha que separa a região monofásica da bifásica é chamada de binodal, e a linha que liga dois pontos de composição sobre a linha binodal é chamada de linha de amarração ou de ligação, sobre esta linha as propriedades termodinâmicas intensivas são constantes e nos pontos onde toca a linha binodal têm-se a concentração de cada uma das fases, ou seja, a composição em % m/m tanto da fase superior quanto inferior. Entretanto, cabe ressaltar que as propriedades extensivas das fases variam ao longo de cada linha de amarração do sistema o que permite controlar o tamanho das fases a partir do conhecimento

do diagrama e com isso trabalhar com a pré-concentração de substâncias de interesse (DA SILVA et al., 2006).

O comprimento da linha de amarração (CLA) é a linha que liga dois pontos de composição sobre a linha binodal e está diretamente relacionada ao coeficiente de partição (k_p) de determinado material. Quanto maior seu comprimento, mais distante o sistema estará do ponto crítico. Dessa forma, quanto mais distante o sistema estiver do ponto crítico, maiores serão as diferenças entre as propriedades físico-químicas de cada fase, e pode ajudar a melhorar a partição de substâncias em um SAB. O CLA pode ser calculado pela seguinte equação,

$$CLA = [(w_1^{sup} - w_1^{inf})^2 + (w_2^{sup} - w_2^{inf})^2]^{0.5} \quad (1)$$

$$ILA = \frac{w_1^{sup} - w_1^{inf}}{w_2^{sup} - w_2^{inf}} \quad (2)$$

em que $(w_1^{sup} - w_1^{inf})$ e $w_2^{sup} - w_2^{inf}$ correspondem às diferenças das composições expressas em % m/m dos componentes 1 e 2, respectivamente, entre as fases em equilíbrio (DA SILVA et al., 2006; CARVALHO, et al., 2007).

Outra característica importante nos SAB é a baixa tensão interfacial entre as fases (AMID et al., 2013; ZASLAVSKY, 1995). Essa característica é desejável, pois minimiza a ocorrência de alterações estruturais ao particionar biomateriais entre as fases.

2.1 Termodinâmica dos SAB

Os principais aspectos que influenciam o equilíbrio termodinâmico entre as fases em um SAB são a massa molar do LI ou do polímero como, temperatura e composição do sistema (FERREIRA et al., 2009; AMID et al., 2013). Cabendo ressaltar que a distribuição desigual de uma dada biomolécula entre duas fases é resultante de um intrincado e delicado balanço de interações entre esta e as outras espécies (exemplo: LI, água e sais sulfatos) presentes nas fases que coexistem em equilíbrio, que variam sob alterações das condições citadas inicialmente.

Quando o aumento de temperatura do sistema induz o mesmo a permanecer homogêneo, diz-se que a separação de fase é um processo exotérmico retardando o processo de separação de fase. Porém, se o aumento de temperatura proporcionar separação de fase com mais eficiência, ou seja, menor percentual mássico de componentes o processo é dito endotérmico (BARBOSA, 2013; DA SILVA et al., 2006).

Ao estudar o efeito da temperatura sobre estes sistemas desejando conduzir a extração de um determinado material a partir de um SAB, deve-se tomar cuidado para que o próprio material a ser particionado não afete as propriedades do SAB, pois se este afetar de alguma forma o sistema, o diagrama de fase não mais coincidirá com aquele do sistema original sem componentes adicionais.

Ao se misturar uma solução de LI (1) + sal (2) + H₂O (3), o sistema obtido poderá ser monofásico ou bifásico, a formação do primeiro ou do segundo tipo de sistema dependerá de qual dos dois tem a menor variação da energia de Gibbs (ΔG) possível (AMID et al., 2013). A variação da energia de Gibbs é um parâmetro que indica a direção dos processos indicando a quantidade de trabalho necessária para que o processo ocorra como define Castellan (1986), podendo ser expressa pela equação (3),

$$\Delta_{mis}G = \Delta_{mis}H - T\Delta_{mis}S \quad (3)$$

Podendo ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} \Delta_{mis}G &= G_{sol} - \sum G_i^* \\ \Delta_{mis}G &= G_{sol} - G_1^* - G_3^* - G_2^* \\ \Delta_{mis}G &= (n_1\bar{G}_1 + n_3\bar{G}_3 + n_2\bar{G}_2) \\ \Delta_{mis}G &= -(n_1\bar{G}_1^* + n_3\bar{G}_3^* + n_2\bar{G}_2^*) \end{aligned} \quad (4)$$

em que $\bar{G}_{Componente}^*$ representa o potencial químico do componente especificado na solução como explicitado por Moore (1976), logo,

$$\Delta_{mis}G = n_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + n_3 (\mu_3 - \mu_3^*) + n_2 (\mu_2 - \mu_2^*) \quad (5)$$

Portanto o que irá reger os processos de formação de uma solução homogênea é a redução do potencial químico de um dos componentes, que faça com que a energia de Gibbs da solução seja reduzida ao mínimo (ATKINS; PAULA, 2008). Derivando a equação 4 em relação à n_1 , tem-se:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mis}G}{\partial n_1}\right) = (\mu_1 - \mu_1^*) \quad (6)$$

Assim da equação (3) tem-se que:

$$\begin{aligned} \Delta_{mis}G &= n_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + n_3 (\mu_3 - \mu_3^*) + n_2 (\mu_2 - \mu_2^*) \\ \Delta_{mis}G &= [n_1(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^*) + n_3 (\bar{H}_3 - \bar{H}_3^*) + n_2 (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^*)] \\ \Delta_{mis}G &= -T[n_1 (\bar{S}_1 - \bar{S}_1^*) + n_3 (\bar{S}_3 - \bar{S}_3^*) + n_2(\bar{S}_2 - \bar{S}_2^*)] \end{aligned}$$

A análise dos termos entálpicos e entrópicos no processo de formação de fases através da mistura são complexos. Entretanto, existe forte tendência da entropia aumentar durante um processo de dissolução, em virtude da configuração da estrutura da água e do aumento do número de conformações do soluto no sistema (DA SILVA, 2001). Quanto à variação de entalpia, esta dependerá das características particulares dos componentes envolvidos na mistura, pois sempre envolve a quebra de ligações de hidrogênio, formação de cavidades e, também, a aproximação das moléculas no processo de solvatação (ATKINS; PAULA, 2008; DA SILVA, 2001).

O coeficiente de partição, K_p , é outro parâmetro termodinâmico importante no estudo de SAB, que pode ser definido como a razão entre as concentrações de determinado material entre as fases superior e inferior. Esse parâmetro sofre influência de diversos fatores, entre eles a massa molar do LI (\bar{M}), pH, temperatura e composição de mistura de fases. Assim,

$$K_p = f(\bar{M}, pH, T, n_j)$$

$$K_p = \frac{c_{FS}}{c_{FI}} \quad (7)$$

em que, c_{FS} é a concentração do componente na fase superior e c_{FI} é a concentração do componente na fase inferior (DA SILVA et al., 2006).

Para valores de $K_p > 1$, o material se distribui preferencialmente para a fase superior (enriquecida com LI) e para valores de $K_p < 1$ o material tende a se distribuir para a fase inferior rica em sal. Já para valores de K_p próximos da unidade, o material se distribui igualmente entre as duas fases (BARBOSA, 2013). Cabe ressaltar que em estudos de partição, a quantidade de material a ser particionado em um SAB deve ser pequena, de forma não alterar a composição das fases.

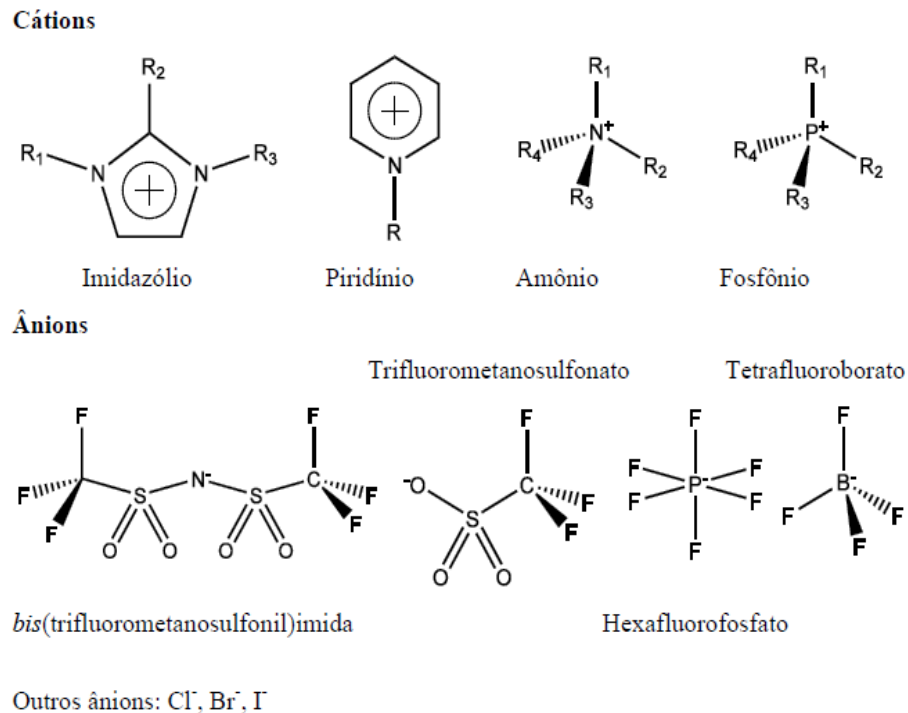
2.2 Líquido iônico

Os líquidos iônicos ou sais orgânicos líquidos são uma classe de compostos que têm sido utilizados em estudos de SAB devido a suas características diversas. Estes compostos são eletrólitos formados pela combinação de um cátion assimétrico volumoso com um ânion fracamente coordenante, que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C (TAIB et al, 2014). Eles são compostos líquidos a temperatura ambiente porque seus íons são relativamente grandes e possuem cargas deslocalizadas e embora se atraiam, essa atração não é suficientemente elevada para permitir que estes íons fiquem próximos. Diferentemente do que acontece com o sal NaCl que possui pequena distância interiônica entre seus íons resultando em alto ponto de fusão. Nos LI, o tamanho dos íons e a conformação resultam em grande afastamento de cargas que faz com que tenham menor energia reticular (RODRIGUES, 2010). Sendo assim nos LI não há a formação de cristais na temperatura ambiente. Entretanto a atração entre os íons é grande o suficiente para que estes líquidos tenham pressão de vapor praticamente nula, fazendo com que os mesmos não emitam poluentes voláteis durante a sua utilização.

A utilização de sais líquidos data de trabalhos de Faraday em estudos de eletroquímica segundo Blomgren e Jones (2010), entretanto seu uso ficou restrito devido às suas altas temperaturas de fusão. O processo de síntese dos mesmos se iniciou com a produção de nitrato de etilamônio, com ponto de fusão de -15°C, por Paul Walden. Cerca de trinta anos depois surge à primeira aplicação industrial destes compostos por C. Graenacher (RODRIGUES, 2010). A grande dificuldade, porém era o fato de serem instáveis e muito

reativos em água, o que os tornavam difíceis de serem manipulados devido à higroscopicidade (TORIMOTO et al., 2010). Foi somente no final da década de quarenta, que ao se misturar cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio observou-se que estes sais líquidos apresentavam uma baixa energia do retículo cristalino e baixa temperatura de fusão devido às fracas interações iônicas (WILKES; ZAWOROTKO, 1992). Porém, foi apenas na metade da década de 90 que começaram a surgir LI estáveis à água e ao ar (DE SOUZA et al., 2003). Desde então estes compostos tem despertado interesse industrial como, por exemplo, na indústria eletroquímica, em que são utilizados em baterias (YANG et al., 2013), posteriormente passaram a ser também utilizados como solventes e catalisadores para diversas reações orgânicas (HAN et al., 2010).

A constituição destes é feita de sais derivados de cátions tetra-alkil amônio ou de cátions hetero-aromáticos, associado a ânions como Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3CO_2^- e CF_3CO_2^- que tornam os LI miscíveis em água (hidrofílicos). Já LI contendo ânions como $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI⁻ ou Tf₂N⁻) são imiscíveis em água (hidrofóbicos) (DE SOUZA et al., 2003). Dessa forma o tipo de ânion presente na cadeia está diretamente relacionado à estabilidade dos mesmos na água e no ar. Porém, LI contendo ânions como BF_4^- podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis. A classe de LI baseada nos cátions 1,3-dialquil-imidazólio é a mais estudada por apresentarem grandes variações físico-químicas em função do ânion, podendo caracterizá-los com uma alta estabilidade, portanto um bom solvente para uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo ser facilmente recicláveis (HA, et al., 2010; PRADO; FREITAS, 2007). A seguir segue a Figura 2 com os cátions e ânions mais comuns em LI.

Figura 2 - Estrutura e nomes de cátions e ânions mais comuns em LI.

Fonte: Adaptado de (RODRIGUES, 2010).

A facilidade em reciclar estes compostos faz com que os mesmos ganhem ainda mais destaque na comunidade científica, tornando estes solventes de grande interesse em estudo e uso em processos industriais “verdes”, ou seja, processos que não agridem ao meio ambiente.

Por serem compostos de grandes cátions orgânicos (cátion com um grupo central inorgânico ligado a longas cadeias carbônicas) e ânions pouco coordenantes e/ou pouco flexíveis. Estes compostos se caracterizam por apresentar uma variação da energia de Gibbs de solvatação negativa. Assim o estado líquido é termodinamicamente favorável mesmo em baixas temperaturas (KROSSING et al., 2006). Estas características fazem com que os LI sejam utilizados com frequência desde o ano de 2003 (GUTOWSKI et al., 2003) em montagens de SAB. Estes sistemas se caracterizam por serem formados por líquidos iônicos hidrofílicos e uma solução salina. Tais SAB despertaram grande interesse devido propriedades vantajosas, como baixa viscosidade e formação de emulsão, não utilização de solventes orgânicos voláteis, rápida separação de fases e alta eficiência de extração e biocompatibilidade (HAN et al., 2010). Existem diversos trabalhos na literatura de SAB contendo LI em especial o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄) + sais cosmotrópicos (Na₃PO₄, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaH₂PO₄, NaCl (LI et al., 2010) ; Na₃C₆H₅O₇, Na₂C₄H₄O₂, NaC₂H₃O₂ (HAN et al., 2010); (NH₄)₃C₆H₅O₇ (HAN et al., 2010); (NH₄)₂SO₄

(WANG et al., 2010); $MnSO_4$ (ALVARENGA et al., 2013), $ZnSO_4$, $MgSO_4$, Li_2SO_4 (WANG et al., 2013). Alguns destes sistemas já possuem aplicações estabelecidas, como por exemplo, na extração de acetilpiramicina (WANG et al., 2010), roxitromicina (CHUNSIANG et al., 2009) e tetraciclina (WANG et al., 2011) em amostras de águas minerais. A compreensão dos mecanismos de formação e equilíbrio destes sistemas, juntamente com os mecanismos de partição dos diversos analitos são necessários para a otimização dos processos já existentes e a proposta de novas aplicações com potencialidade de aumento de escala de utilização industrial quebrando uma barreira enfrentada por estes sistemas, que apesar de possuírem uma enorme potencialidade em separação/purificação/clarificação são pouco explorados.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi obter e caracterizar novos sistemas aquosos bifásicos formados pelo líquido iônico [Bmim]BF₄ + sulfatos de níquel, zinco e/ou cobre + água e, posteriormente, ajustar os dados com modelos de Othmer-Tobias e Merchuk.

Para tanto, os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- a) Obtenção, caracterização e avaliação dos SAB formados por [Bmim]BF₄ + Sulfato de Níquel + água;
- b) Obtenção, caracterização e avaliação dos SAB formados por [Bmim]BF₄ + Sulfato de Zinco+ água;
- c) Obtenção, caracterização e avaliação dos SAB formados por [Bmim]BF₄ + Sulfato de Cobre + água;
- d) Obter dados de equilíbrio líquido-líquido (comprimento e inclinação das linhas de amarração) dos sistemas obtidos;
- e) Estudo da influência da temperatura no comportamento de fase dos diferentes SAB formados;
- f) Estudo da influência da temperatura no CLA de cada SAB;
- g) Estudo da influência da temperatura no comportamento de cada cátion nas fases superior e inferior;
- h) Modelagem os dados experimentais obtidos correlacionando-os com diferentes modelos termodinâmicos aplicados a equilíbrio líquido-líquido como base em modelos termodinâmicos de misturas como: Equações de Othmer-Tobias e Bancroft.

4 METODOLOGIA

A seguir a metodologia utilizada neste trabalho é apresentada. Os reagentes, o levantamento das curvas bimodais, caracterizações e construção dos diagramas de fases.

4.1 Materiais

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄) foi adquirida Sigma-Aldrich (EUA) com pureza acima de 99 % m/m e foi utilizado sem posterior purificação. Os sulfatos de zinco (ZnSO₄.7H₂O), níquel (NiSO₄.6H₂O) e de cobre (CuSO₄. 5H₂O) utilizados foram de grau analítico com pureza acima de 99 % m/m, sendo o sulfato de zinco e cobre adquiridos da Merck (Brasil) e o sulfato de zinco da Sigma-Aldrich (EUA). Em todos os trabalhos foi utilizada água deionizada Mili-Q (Milipore, EUA) para preparo das soluções.

4.2 Construção das curvas bimodais

As curvas binodais foram determinadas usando o método de titulação turbidimétrica (HAN, et al., 2010). Cerca de 2 g de uma solução estoque de [Bmim]BF₄ de concentração conhecida foi titulada com alíquotas de 10 µL, com uma micropipeta, de uma solução estoque concentrada do sal (ZnSO₄, NiSO₄ e/ou CuSO₄), ou vice-versa, até ocorrer o turvamento da mistura. A composição da mistura foi anotada e, em seguida, foram adicionadas alíquotas de 100 µL de água à mistura até o completo desaparecimento da turbidez, indicativo da formação de uma segunda fase líquida. O procedimento foi repetido por diversas vezes de forma a obter um conjunto de pontos. As titulações ocorreram em temperatura controlada de 283,15; 298,15 e 313,15 K, utilizando um banho termostatizado (SOLAB, SL 152/10). Todas as soluções/solvente foram mantidos por tempo suficiente no banho termostatizado para garantir o rígido controle da temperatura (± 0.05 K). As composições de misturas, em fração mássica, foram determinadas para cada ponto da curva binodal utilizando uma balança

analítica (AG 220, Shimadzu, EUA) com uma incerteza de $1,0 \times 10^{-7}$ kg. A incerteza máxima é de 0,0001 para determinar a fração de mássica de LI e sal para o método de titulação usado.

4.3 Determinação das linhas de amarração

Para o estudo do equilíbrio líquido-líquido 5 SAB de aproximadamente 10g cada, representando 5 diferentes linhas de amarração, foram montados a partir de pontos de composição globais escolhidos simetricamente sobre a curva binodal. Os SAB foram montados em tubos tipo falcon de 15 mL e foram mantidos no banho termostaticado na temperatura de estudo por pelo menos 24h ou até as fases separadas se mostraram perfeitamente transparentes. As fases superior e inferior dos sistemas foram então coletadas e analisadas.

Para o sistema envolvendo CuSO_4 , notou-se que os tubos referentes as linhas de amarração 3, 4 e 5 formaram um precipitado na fase rica em sal para o sistema a 298,15K. Dessa forma, procedeu-se realizando um estudo destas fases com o passar do tempo após inseridos no banho. Os tubos 1 e 2 continuaram limpidos após as 24 h inseridos no banho termostaticado e suas fases foram coletadas e analisadas.

4.4 Construção dos diagramas de fases

Após a coleta das fases, as fases superior e inferior foram diluídas em água de acordo com as curvas analíticas referente a cada equipamento utilizado, e a concentração das espécies Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , em cada fase dos SAB montados, foram determinadas por meio de espectroscopia de absorção atômica (Thermo, ICE 3000, EUA) com uma precisão de $\pm 0,002$ utilizando um comprimento de onda de 213,8 nm, 261,2 nm e 324,75 nm, respectivamente. A concentração do $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ foi determinada através de espectroscopia UV-VIS (Shimadzu, UV-2401-PC, EUA) com uma precisão de $\pm 0,002$ em comprimento de onda de 211 nm, tipicamente onde ocorre a absorção do anel imidazólio presente nesse líquido iônico. O teor de água foi obtido por diferença entre as frações mássicas do LI e do sal em relação ao total da solução. Todas as medições foram realizadas em triplicata.

O comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação da linha de ligação (ILA) em diferentes composições foram calculadas usando as equações (1) e (2), respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussão deste trabalho são apresentados a seguir referentes ao estudo do equilíbrio de fases para os sistemas formados por [Bmim]BF₄+ sulfatos de níquel, zinco e/ou cobre.

5.1 Estudo do equilíbrio líquido-líquido em novos sistemas aquosos bifásicos formados por [Bmim]BF₄+ sulfatos de níquel e zinco

Fenômenos que envolvem a segregação de fases são frequentemente observados em misturas de dois ou mais componentes e desempenham um papel central em processos tecnológicos que envolvem a extração, purificação e / ou pré-concentração de solutos específicos (DRAYER et al., 2009). Particularmente, os sistemas aquosos bifásicos (SAB), por possuírem elevado teor de água nas fases em equilíbrio, são considerados uma alternativa promissora e ambientalmente segura para substituir processos de separação tradicionais que têm impacto sobre o meio ambiente devido à utilização de substâncias poluentes (HAN et al. 2013).

Em geral, SAB são formados espontaneamente quando as misturas de soluções aquosas de polímeros quimicamente diferentes segundo (Albertsson (1986), ou um sal inorgânico + polímero segundo Zazlavsky (1995), ou mesmo um sal inorgânico + líquido iônico como demonstrado por Bridges (2007), assim como outras possibilidades como relatado por (CARVALHO, et al., 2007; JIMENEZ; GALLEGUILLOS, 2011). SAB apresentam uma série de vantagens em relação aos métodos tradicionais de extração/purificação como fácil aumento de escala, reutilização dos componentes, além de proporcionar um ambiente biocompatível entre as duas fases, que permitem a utilização em processos de separação de solutos de interesse biotecnológico (TANG et al., 2014). Além disso, a montagem e uso de SAB envolvem baixo consumo de energia e são baseadas em operações unitárias simples (LI et al., 2010).

Nos últimos anos, SAB contendo líquidos iônicos (LI) têm sido amplamente utilizados devido à sua elevada capacidade de extração de determinados analitos em relação aos tradicionais SAB (formado por mistura de polímero / polímero ou de polímero / sal) (ALMEIDA et al., 2014). Os LI preferencialmente são utilizados devido à baixa pressão de

vapor em comparação com solventes orgânicos tradicionais e sua excelente capacidade de solubilizar tanto compostos orgânicos e inorgânicos (LIA et al., 2014; HAN et al., 2014). Eles também apresentam baixa inflamabilidade e alta estabilidade devido às suas características físicas e químicas (HANÇARMSTRONG, 2007; ZAKRZEWSKA; BOGEL-ELUKASIK, 2011).

Estudos de equilíbrio líquido-líquido envolvendo SAB formados por líquidos iônicos têm sido relatados na literatura, em particular, de LI contendo cátion imidazólio amplamente utilizados na formação de novos SAB devido à sua capacidade para induzir a separação de fases em misturas aquosas (WANG et al., 2013; HAN et al., 2010). Várias aplicações que envolvam a utilização destes LI em processos de extração e purificação de proteínas, drogas e antibióticos, têm sido relatados na literatura (HE et al., 2005; MARQUES et al., 2013). Estudos de equilíbrio líquido-líquido de SAB envolvendo LI à base de íon imidazólio têm envolvido a utilização de sais inorgânicos como proposto por Li e colaboradores (2010), sais orgânicos segundo Zafarini-Moattar e Hamzehzadeh (2011, 2009), carboidratos segundo Chen e colaboradores (2010) e Freire e colaboradores (2011), e aminoácidos segundo Zhang e colaboradores (2007). Particularmente, o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄) que tem sido utilizado com frequência na preparação de novos SAB (TANG et al., 2014; WANG et al., 2013; CHEN et al., 2010; HA, et al., 2010; LI et al., 2010; Han et al., 2010). No entanto, a maioria dos estudos está limitado a temperatura de 298 K. Dessa forma, o sucesso na aplicação de SAB em processos de extração, purificação e / ou pré-concentração de solutos, está diretamente relacionado com a determinação comportamento de fase destes sistemas. Assim, o ajuste de equações empíricas e modelos termodinâmicos para dados experimentais permitem ampliar a compreensão do comportamento de fase para as temperaturas que ainda não foram avaliados experimentalmente. No entanto, estudos envolvendo SAB formados por LI são relativamente recente e foi relatada pela primeira vez cerca a pouco mais de uma década (GUTOWSKI et al., 2003). Assim, existe um interesse considerável na compreensão do comportamento equilíbrio de fases envolvendo novos SAB formados por LI (SHAO et al., 2014; LEMOS et al., 2011).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de separação fase de diferentes SAB formados pela mistura do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] BF₄) + sais de sulfato (zinco ou níquel) + água. Foram investigados os efeitos da temperatura, composição da mistura e a capacidade do sal para induzir a separação de fases.

5.1.1 Diagrama de fase e efeito da temperatura

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e das curvas binodais para os SAB formados por [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + água e [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + água nas temperaturas de T=(283,15; 298,15; 313,15) K estão apresentados nas Tabelas de 1 à 4, respectivamente, onde LA se refere à linha de amarração, CLA ao comprimento da linha de amarração e os dados de composição apresentados estão expressos em porcentagem mássica.

Tabela 1 - Dados de equilíbrio para o SAB formado por [Bmim]BF₄ (1) + ZnSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas (283,15; 298,15; 313,15) K em porcentagem mássica e pressão atmosférica de (\approx 94 kPa).^a

LA	CLA	Composição Global ^b			Fase Superior ^b			Fase Inferior ^b			ILA	K _{salt}
		w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃		
283,15 K												
1	69,28	21,10	6,98	71,92	11,17	8,09	80,74	80,00	0,15	19,85	-8,66	53,93
2	71,11	24,01	7,52	68,47	9,07	9,70	81,23	79,53	0,12	20,35	-7,36	80,83
3	72,96	26,97	7,98	65,05	6,82	11,19	81,99	78,94	0,12	20,95	-6,51	93,25
4	73,74	29,95	8,51	61,54	4,95	12,58	82,47	77,63	0,11	22,26	-5,83	114,36
5	73,95	32,99	8,99	58,02	3,55	14,09	82,36	76,16	0,09	23,75	-5,19	156,56
298,15 K												
1	68,64	28,03	6,99	64,98	75,16	0,30	24,53	11,18	8,76	80,06	-7,57	29,20
2	70,21	32,00	7,53	60,47	76,30	0,20	23,50	9,06	11,01	79,93	-6,22	55,05
3	71,55	36,34	7,94	55,72	77,24	0,16	22,60	6,81	12,83	80,36	-5,56	80,19
4	72,79	39,97	8,51	51,52	78,43	0,11	21,46	4,95	14,54	80,51	-5,09	132,18
5	73,58	44,01	8,99	46,99	79,30	0,11	20,59	3,54	16,96	79,50	-4,50	154,18
313,15 K												
1	54,53	26,98	8,00	65,02	60,93	0,49	38,58	7,70	12,34	79,96	-4,49	25,18
2	57,43	29,98	8,51	61,52	62,45	0,43	37,13	6,68	14,14	79,19	-4,07	32,88
3	60,42	33,01	9,00	57,99	64,30	0,30	35,40	6,02	16,23	77,75	-3,66	54,10
4	63,58	36,00	9,50	54,50	66,51	0,29	33,20	5,45	17,99	76,57	-3,45	62,03
5	66,66	40,02	10,02	49,96	68,47	0,25	31,28	4,79	19,98	75,23	-3,23	79,92

Fonte: Do autor.

Nota: ^aAs incertezas (σ) da temperatura e pressão são: $\sigma(T) = 0,05$ K e $\sigma(p) = 0,5$ kPa, respectivamente. ^b $100w_1$, $100w_2$ and $100w_3$ representam a porcentagem mássica de [Bmim] BF₄, ZnSO₄ e água, respectivamente, e o erro (e) associado é $e = (\sum_{i=1}^N \bar{S})/V_m \times 100 \leq 4,20\%$, onde \bar{S} é o desvio padrão médio para os três sistemas avaliados. A incerteza padrão da fração mássica é $\sigma(w) \leq 0,4\%$. O comprimento de amarração (CLA) e valores da inclinação da linha de amarração (ILA) foram calculados a partir das equações (1) e (2), respectivamente.

Tabela 2 - Dados da curva binodal para o sistema formado por [Bmim]BF₄ (w₁) + ZnSO₄ (w₂) + H₂O (w₃) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em percentagem mássica e pressão atmosférica de (≈94 kPa).^a

288,15 K		293,15 K		298,15 K	
w ^b ₁	w ^b ₂	w ^b ₁	w ^b ₂	w ^b ₁	w ^b ₂
69,19	0,17	68,08	0,43	69,24	0,25
61,48	0,30	58,48	0,31	57,42	0,41
53,64	0,39	54,57	0,38	53,46	0,58
47,58	0,46	52,18	0,46	51,45	0,74
40,77	0,50	47,79	0,67	49,72	0,83
37,17	0,54	45,86	0,76	46,47	1,06
35,53	0,61	40,15	1,05	44,95	1,18
32,57	0,76	37,28	1,31	41,98	1,51
30,13	0,85	33,89	1,48	39,46	1,75
27,89	1,02	28,24	2,08	37,15	2,00
25,36	1,33	23,38	2,97	33,26	2,43
21,72	1,83	20,68	3,62	31,49	2,68
18,69	2,51	18,57	4,26	27,79	3,19
17,11	3,07	4,46	2,34	26,55	3,37
16,25	3,39	4,84	17,79	24,81	3,65
14,75	3,96	4,89	16,70	23,62	3,93
3,57	20,11	4,93	15,73	21,82	4,20
6,37	17,94	5,27	14,82	3,62	20,10
7,75	15,86	5,70	14,36	4,40	17,77
8,28	14,34	5,97	13,60	5,02	15,93
8,93	13,40	6,21	12,91	5,22	14,50
9,01	12,68	6,66	12,26	6,09	13,54
9,78	11,90	7,08	11,67	7,02	13,00
9,81	11,32	7,23	11,16	7,20	12,31
10,66	10,67	7,38	10,70	8,12	11,28
11,04	10,14	7,96	10,02	8,27	10,51
11,18	9,49	8,60	8,94	9,55	9,88
11,69	9,23	8,86	8,48	10,33	8,83
12,23	8,47	9,76	7,65	10,68	8,96
12,65	7,70	10,49	7,17	12,53	7,53
12,45	7,00	12,20	6,49	14,98	6,11
12,04	6,02	12,67	6,06	16,98	5,24
12,97	5,31	13,57	5,41	18,38	4,90
14,06	4,22	15,42	4,92	20,36	4,46

Fonte: Do autor.

Nota: ^aAs incertezas (σ) da temperatura e pressão são: $\sigma(T) = 0,05$ K e $\sigma(p) = 0,5$ kPa, respectivamente.

^b $100w_1$ e $100w_2$ representam a percentagem mássica de [Bmim] BF₄, ZnSO₄ e água, respectivamente, e o erro (e) associado é $e = (\sum_{i=1}^N \bar{S}_i) / V_m \times 100 \leq 5,30\%$, onde \bar{S} é o desvio padrão médio para os três sistemas avaliados. A incerteza padrão da fração mássica é $\sigma(w) \leq 0,5\%$

Tabela 3 - Dados do equilíbrio para o SAB formado por [Bmim]BF₄ (1) + NiSO₄ (2)+H₂O (3) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em percentagem mássica e pressão atmosférica de (\approx 94 kPa).^a

LA	CLA	Composição Global ^b			Fase Superior ^b			Fase Inferior ^b			ILA	K _{sal}
		w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃		
283,15 K												
1	58,56	20,00	4,50	75,50	11,05	5,55	83,41	69,36	0,19	30,44	-10,89	29,21
2	60,11	23,08	4,80	72,12	10,21	6,59	83,20	69,98	0,19	29,83	-9,35	34,68
3	62,49	26,01	5,08	68,91	8,88	7,66	83,46	70,91	0,15	28,94	-8,26	51,07
4	64,60	29,10	5,38	65,52	8,03	8,88	83,09	72,02	0,11	27,87	-7,30	80,73
5	65,78	32,05	5,69	62,25	7,57	9,68	82,75	72,64	0,11	27,25	-6,80	88,00
298,15 K												
1	56,51	30,53	6,36	63,11	66,02	0,22	33,75	10,27	9,41	80,33	-6,07	42,77
2	59,49	31,87	6,72	61,41	68,24	0,19	31,57	9,60	10,17	80,24	-5,88	53,53
3	61,28	34,29	7,40	58,31	69,07	0,15	30,77	8,88	11,60	79,52	-5,26	77,33
4	63,65	36,77	8,00	55,23	70,24	0,11	29,65	8,14	14,08	77,78	-4,44	128,00
5	65,14	38,22	8,48	53,31	71,03	0,10	28,87	7,65	15,17	77,18	-4,21	151,70
313,15 K												
1	41,55	29,04	5,13	65,83	57,94	0,28	41,78	17,00	7,38	75,62	-5,77	19,94
2	43,50	31,53	5,59	62,87	58,76	0,27	40,97	16,11	8,83	75,06	-4,98	26,10
3	45,19	35,02	5,69	59,29	59,29	0,25	40,46	15,14	9,88	74,98	-4,58	32,34
4	47,66	37,91	5,97	56,12	60,04	0,24	39,72	13,84	11,93	74,24	-3,95	47,52
5	50,72	40,92	6,31	52,76	61,27	0,23	38,50	12,31	13,50	74,19	-3,69	56,82

Fonte: Do autor.

Nota: ^aAs incertezas (σ) da temperatura e pressão são: $\sigma(T) = 0,05$ K e $\sigma(p) = 0,5$ kPa, respectivamente. ^b $100w_1$, $100w_2$ and $100w_3$ representam a percentagem mássica de [Bmim] BF₄, NiSO₄ e água, respectivamente, e o erro (e) associado é $e = (\sum_{1 \rightarrow 3}^N \bar{S})/V_m \times 100 \leq 3,72\%$, onde \bar{S} é o desvio padrão médio para os três sistemas avaliados. A incerteza padrão da fração mássica é $\sigma(w) \leq 0,3\%$. O comprimento da linha de amarração (CLA) e valores da inclinação da linha de amarração (ILA), foram calculados a partir das equações (1) e (2), respectivamente.

Tabela 4 - Dados da curva binodal para o sistema formado por [Bmim]BF₄ (w₁) + NiSO₄ (w₂) + H₂O (w₃) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica de (\approx 94 kPa).^a

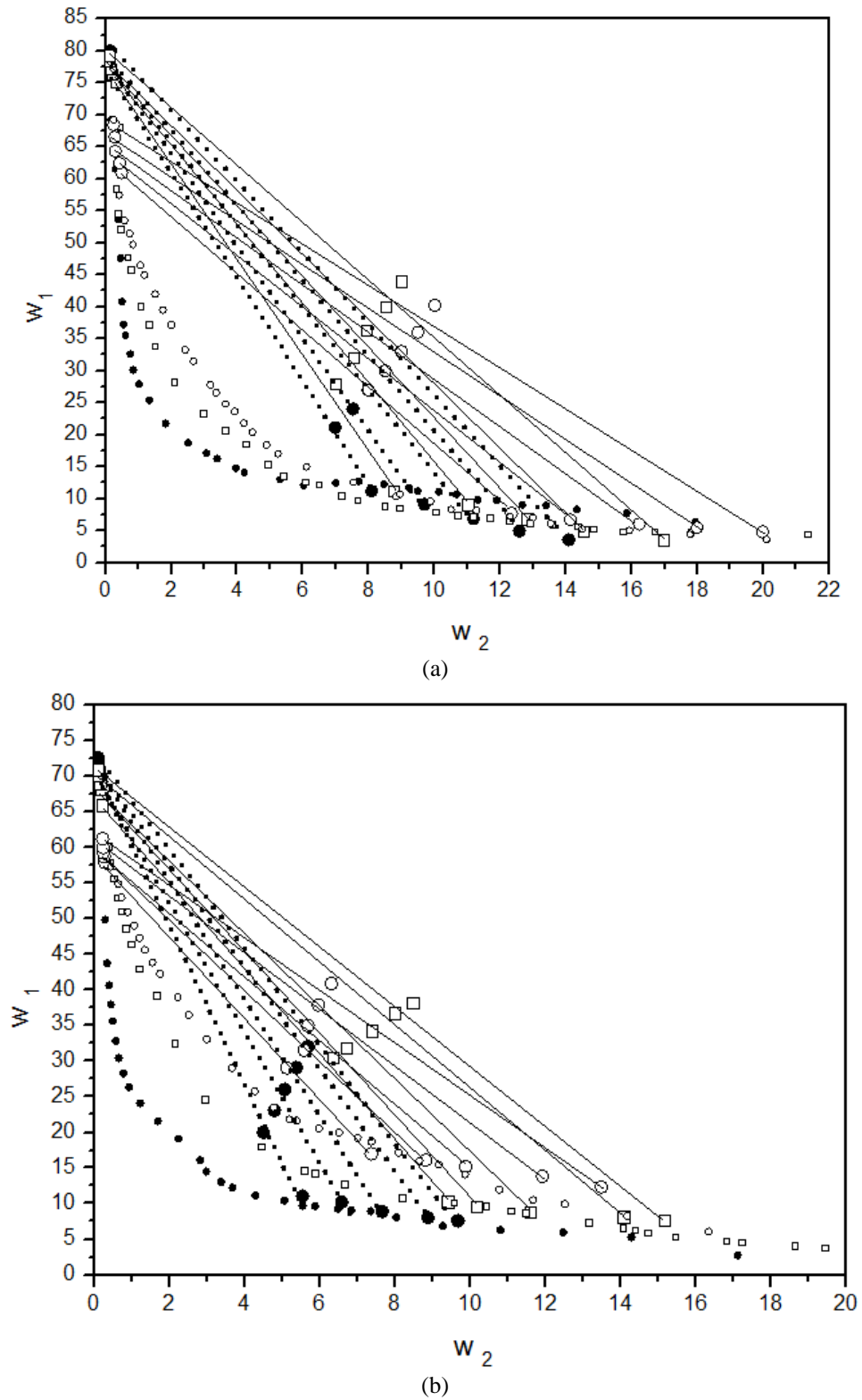
283,15 K		298,15 K		313,15 K	
w ^b ₁	w ^b ₂	w ^b ₁	w ^b ₂	w ^b ₁	w ^b ₂
69,44	0,14	67,98	0,48	68,38	0,40
58,07	0,23	60,28	0,37	57,33	0,45
49,90	0,30	57,96	0,42	54,93	0,65
43,75	0,34	55,73	0,51	53,03	0,73
40,66	0,40	53,01	0,61	50,96	0,90
37,98	0,45	51,07	0,71	49,05	1,06
35,63	0,49	48,72	0,83	47,28	1,21
32,84	0,58	46,46	0,99	45,64	1,35
30,45	0,66	43,04	1,20	43,88	1,56
28,30	0,78	3,54	20,57	42,26	1,75
26,35	0,93	3,80	19,44	39,01	2,23
24,07	1,23	4,08	18,64	36,52	2,52
21,58	1,70	4,58	17,24	33,08	3,00
19,12	2,24	4,74	16,81	29,08	3,67
16,11	2,83	5,32	15,46	25,79	4,27
2,71	17,12	5,99	14,73	23,52	4,77
5,28	14,30	6,30	14,38	6,04	16,35
5,93	12,48	6,60	14,06	8,23	14,19
6,28	10,81	7,41	13,16	9,91	12,53
6,86	9,28	8,72	11,48	10,48	11,68
8,06	8,04	9,02	11,08	11,95	10,78
8,93	7,36	9,70	10,42	14,07	9,88
9,03	6,85	10,19	9,57	15,48	9,17
9,25	6,49	10,83	8,19	15,98	8,66
9,62	5,88	12,72	6,66	17,11	8,11
9,67	5,55	14,25	5,87	18,70	7,38
10,42	5,07	39,27	1,66	19,24	7,01
11,10	4,29	32,55	2,15	19,96	6,52
12,26	3,69	24,67	2,94	20,55	5,99
13,03	3,38	18,08	4,44	21,62	5,39

Fonte: Do autor.

Nota: ^aAs incertezas (σ) da temperatura e pressão são: $\sigma(T) = 0,05$ K e $\sigma(p) = 0,5$ kPa, respectivamente.

^b $100w_1$ e $100w_2$ representam a porcentagem mássica de [Bmim] BF₄, NiSO₄ e água, respectivamente, e o erro (e) associado $e = (\sum_{i=1}^N \bar{S}_i) / V_m \times 100 \leq 5,12\%$, onde \bar{S} é o desvio padrão médio para os três sistemas avaliados. A incerteza padrão da fração mássica é $\sigma(w) \leq 0,5\%$.

Figura 3 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido, nas temperaturas de 283,15 (●); 298,15 (□) e 313,15 K (○), para os SAB formados por (a) [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O e (b) [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O. As linhas de amarração tracejadas referem-se aos SAB que sofreram inversão de fases .



Fonte: Do autor.

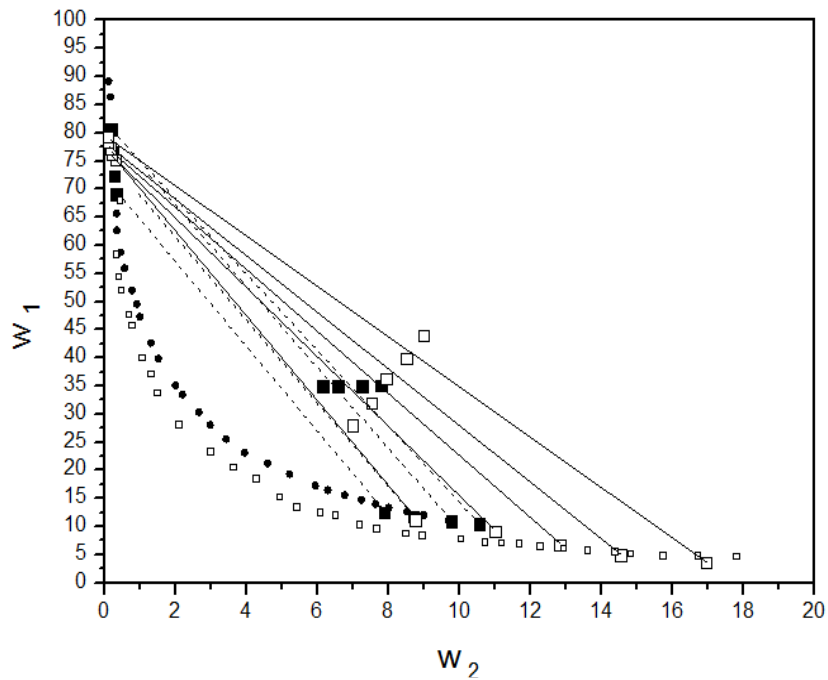
O comportamento de separação de fase em SAB formado por [Bmim] BF₄ + ZnSO₄ ou NiSO₄ + H₂O, em diferentes temperaturas, são mostradas na Figura 3. Observa-se, nesta figura, que a diminuição de temperatura causa um aumento na área bifásica com significativa variação na inclinação da linha de amarração em ambos os sistemas. O aumento na área bifásica com a diminuição da temperatura é um indicativo da segregação de fase do SAB, que caracteriza o processo como exotérmico. Observa-se também que o processo é mais pronunciado para as SAB formados por NiSO₄. O cálculo das áreas da região bifásica a 283,15 e 313,15 K mostrou que havia um aumento de cerca de 11% na região bifásica da SAB formado por ZnSO₄ e cerca de 74% para NiSO₄ com a diminuição da temperatura. Este comportamento também pode ser observado analisando os dados ILA apresentados nas Tabelas 2 e 4. O valor absoluto de ILA para cada linha de amarração geralmente aumenta com a diminuição da temperatura para os diferentes SAB avaliados. Isto mostra que, quanto menor a temperatura para uma dada concentração de LI, mais baixa é a concentração de sulfato capaz de induzir a separação de fases. Geralmente, o aumento de temperatura gera alterações visíveis em ILA e CLA, baixando os valores destes dois parâmetros. Esta tendência tem sido relacionada com uma diminuição na solubilidade do [Bmim]BF₄ em água com a diminuição da temperatura (ALVARENGA et al., 2013).

A diminuição da solubilidade (ou hidrofobicidade aumentada) do líquido iônico em água favorece a segregação de fase fazendo com que ocorra a transferência de moléculas de água para a fase enriquecida em sal sulfato, com uma alteração concomitante nas densidades das fases superior e inferior. As alterações na densidade das fases leva a inversão de fase em que a densidade da fase enriquecida em [Bmim]BF₄ supera a densidade da fase enriquecida em sal sulfato sob condições de baixa temperatura. Comportamentos semelhantes que envolvem inversão de fase em SAB têm sido relatados para as misturas aquosas de eletrólitos + PEG (KAUL et al., 1995; ZAFARANI-MOATTAR; SADEGHI, 2004) e [Bmim]BF₄ + MnSO₄ (ALVARENGA et al., 2013). Finalmente, o efeito da temperatura pode também ser avaliado usando os valores calculados do coeficiente de partição do sal (K_{sal}), definida como a razão entre as concentrações de sal na fase inferior e na fase superior, onde não houve inversão de fase ou de outro modo, nos casos em que a inversão de fase ocorreram (Tabelas 2 e 4). Em geral, estes valores são maiores em 283,15 K do que a 313,15 K e indicam a eficácia da separação do sal e, conseqüentemente, do líquido iônico. Estes valores podem ser utilizados como um critério para a recuperação de componentes em SAB com uma pureza mais elevada.

SAB formado por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ a 298,15 K, contendo 4 linhas de amarração, foi relatado na literatura por Wang e colaboradores (2013), no entanto, os autores não exploraram extensivamente o comportamento de fase do presente sistema. Neste trabalho cinco linhas de amarração foram obtidos experimentalmente, dos quais três foram obtidos a partir de composições de misturas diferentes (experimentalmente não relatado). Isso permite uma expansão de estudos sobre o efeito da composição de mistura em equilíbrio de fases à 298,15 K.

A comparação entre o diagrama obtido a partir do trabalho atual e o obtido por Wang e colaboradores (2013) é mostrado na Figura 4. O lócus da curva binodal para ambos os estudos foi o mesmo considerando o erro experimental de 3,80% obtido no presente estudo. Neste estudo foi observado um aumento na inclinação das linhas de amarração no diagrama em 298,15 K, como consequência de maiores valores de concentração de líquido-iônico e de sal, nas fases superior e inferior, respectivamente. As linhas de amarração 1 e 2 neste trabalho, reproduzem o comportamento observado para o equilíbrio líquido-líquido obtido por Wang e colaboradores (2013) (linhas de amarração 2 e 4) dentro da faixa de erro experimental do presente estudo. Além disso, o alinhamento entre os pontos globais e os pontos composição das fases superior e inferior tem um ajuste melhor, neste estudo, do que a observada visualmente na referência citada acima. O erro experimental relacionado com a obtenção do diagrama de fases para o SAB formado por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 298,15 K na literatura não foi divulgado, o que não permite uma melhor comparação.

Figura 4 - Comparação entre os diagramas de fase para o sistema [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O na temperatura de 298,15K (•) da literatura (WANG et al., 2013) e (□) obtidos experimentalmente.



Fonte: Do autor.

5.1.2 Coeficientes de Salting out

A capacidade do sulfato de níquel e zinco em induzir a segregação do [Bmim]BF₄ nos SAB obtidos, nas diferentes temperaturas, pode ser expressa quantitativamente pelo chamado coeficiente salting out (k) calculado pela equação de Setschenow (8), de acordo com HEY e colaboradores (2005),

$$\ln\left(\frac{c_1^{inf}}{c_1^{sup}}\right) = K_1 + K_2(c_2^{sup} - c_2^{inf}) \quad (8)$$

em que k_1 é a constante que correlaciona o coeficiente de atividade do [Bmim]BF₄ com sua concentração, k_2 representa o coeficiente salting out do sulfato de zinco ou níquel, C_1 e C_2 correspondem as concentrações de [Bmim]BF₄ e do sulfato de zinco e níquel expressas em molalidade, e os subscritos *sup* e *inf* referem-se as fases superiores e inferiores, respectivamente. A equação de Setschenow correlaciona o logaritmo da razão entre as

molalidades do líquido iônico ($\ln(c_1^{inf}/c_1^{sup})$) como uma função linear entre a diferença das concentrações do sal ($c_2^{sup} - c_2^{inf}$) presente nas fases superiores e inferiores, respectivamente.

A separação de fase causada pelo efeito de salting out refere-se à capacidade de sal em induzir a segregação da outra substância para a fase oposta, independentemente se ela é superior ou inferior.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear (R^2) para as linhas de amarração para os sistemas [Bmim]BF₄ (1) + ZnSO₄ (2) + H₂O (3) e [Bmim]BF₄ (1) + NiSO₄ (2) + H₂O são apresentadas em (283,15; 293,15 e 313,15)K.

T/K	$k_2/\text{kg.mol}^{-1}$	$k_1/\text{kg.mol}^{-1}$	R^2	sd ^a
[Bmim]BF ₄ + ZnSO ₄ + H ₂ O				
283.15	3.7166	-2.1344	0.9923	0.0296
298.15	3.6994	1.7714	0.9874	0.0552
313.15	1.7949	1.9223	0.9964	0.0155
T/K	$k_2/\text{kg.mol}^{-1}$	$k_1/\text{kg.mol}^{-1}$	R^2	sd ^a
[Bmim]BF ₄ + NiSO ₄ + H ₂ O				
283.15	2.6965	-2.2213	0.9940	0.0153
298.15	1.3489	2.2258	0.9335	0.0438
313.15	1.3183	1.3485	0.9821	0.0206

Fonte: Do autor.

Nota: ^asd = $(\sum_{i=1}^N (y^{cal} - y^{exp})^2 / N)^{0.5}$ onde N é o número de pontos nas curvas binodais $y = \ln\left(\frac{c_1^b}{c_1^a}\right)$.

Analisando a Tabela 5 observa-se que o coeficiente de salting out (k_2) está relacionado com a temperatura com maior valor em 283,15 K. Como este é um ajuste empírico não é possível comparar e correlacionar os coeficientes de salting-out para diferentes SAB. No entanto, é possível examinar os valores de k_2 em dependência com a temperatura para o mesmo SAB. O aumento k_2 com a diminuição da temperatura mostra que tanto íons Zn²⁺ e Ni²⁺ tornam-se mais cosmotrópicos em temperaturas mais baixas favorecendo a separação de fases. Efeitos similares foram observados na literatura para SAB envolvendo líquidos iônicos e sais (ZAFARINI-MOATTAR; HAMZEZHARDEH, 2009). O efeito de salting out também está directamente relacionada com o fenômeno de inversão de fase, uma vez que quanto mais baixa a temperatura, maior é o k_2 , forçando a migração de moléculas de água da fase rica em

líquido iônico (aumentando a sua concentração) para a fase rica sal (reduzindo a concentração de sal), que leva a alterações na densidade das fases e o fenômeno de inversão são observados experimentalmente.

5.1.3 Efeito do cátion

Sistemas semelhantes ao estudado neste trabalho já foram descritos na literatura alterando somente o cátion do sal sulfato, podemos citar o sistemas como [Bmim]BF₄ + Na₂SO₄ + água descrito por Li e colaboradores (2010); [Bmim]BF₄ + (NH₄)₂SO₄ + água descrito por Tang e colaboradores (2014); [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água, [Bmim]BF₄ + Li₂SO₄ + água e [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + água à 298,15 K relatados por Wang e colaboradores (2013); e [Bmim]BF₄ + MnSO₄ + água descrito por Alvarenga e colaboradores (2013). Como a maioria dos estudos apresentados para estes sistemas foram feitas a temperatura de 298,15 K, esta condição foi tomada como referência para comparação.

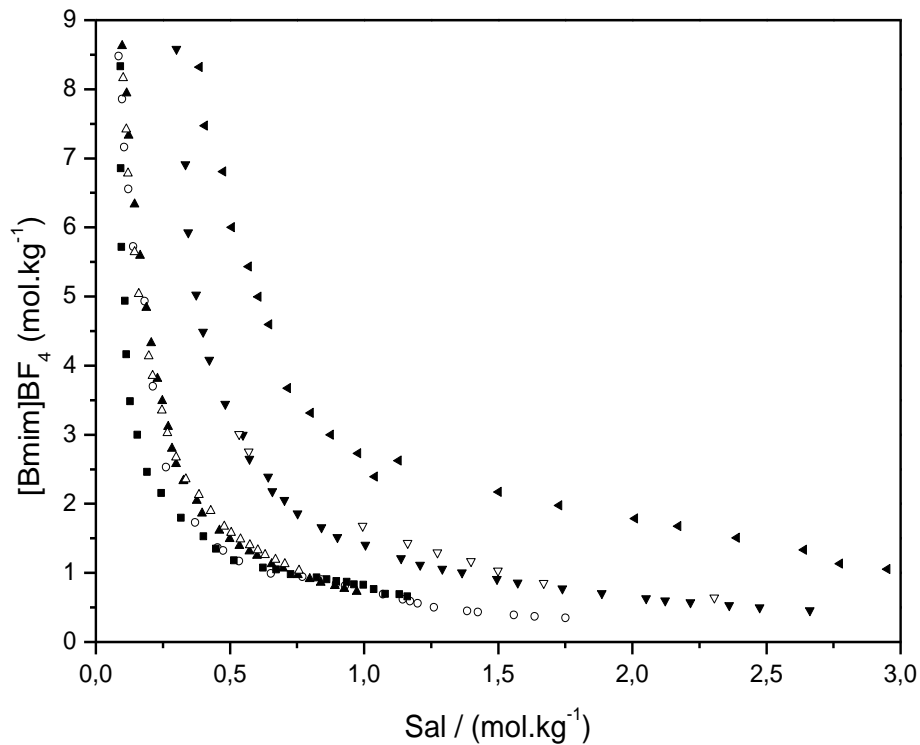
As curvas binodais para vários SAB a 298,15 K são mostrados na Figura 5 em unidades de molalidade para facilitar a comparação do efeito de cátions monovalentes e bivalentes no processo de separação de fases. Além disso, os valores de hidratação para a energia livre de Gibbs ($\Delta_{hyd}G$) segundo Marcus (1991), variação da entalpia de hidratação ($\Delta_{hyd}H$) segundo Marcus (1987), a variação da entropia de hidratação ($\Delta_{hyd}S$) e volume molar parcial de íons (V_m^o) segundo Marcus (1993) foram utilizados para gerar um grau de capacidade do cátion para induzir a separação de fases. A Tabela 6 apresenta os dados termodinâmicos para cátions avaliadas neste procedimento e os dados experimentais sobre o ponto da solubilidade de saturação para cada sal que se refere ao ponto composição na curva binodal onde molalidades do [Bmim] BF₄ e sal são iguais e capazes de induzir separação de fases. A solubilidade de saturação foi adotada como referência para comparar a força de diferentes cátions (SHAHRIARI et al., 2012).

Tabela 6 - Os valores experimentais de energias livres de Gibbs, entalpia, entropia e volume molar parcial de hidratação para alguns cátions.

cátion	$\Delta_{hyd}G^o /$ $kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_{hyd}H^o /$ $kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_{hyd}S^o /$ $JK^{-1}mol^{-1}$	$V_m^o /$ cm^3mol^{-1}	$[LI] = [Sal] /$ $mol.kg^{-1}$
Li^+	-475	-531	-188	-6.4	1.162
Na^+	-365	-416	-171	-6.7	1.268
NH_4^+	-285	-329	-148	12.4	1.850
Mg^{2+}	-1830	-1949	-399	-32.2	0.850
Mn^{2+}	-1760	-1874	-382	-28.7	0.895
Ni^{2+}	-1980	-2119	-466	-35.0	0.874
Zn^{2+}	-1955	-2070	-386	-32.6	0.874

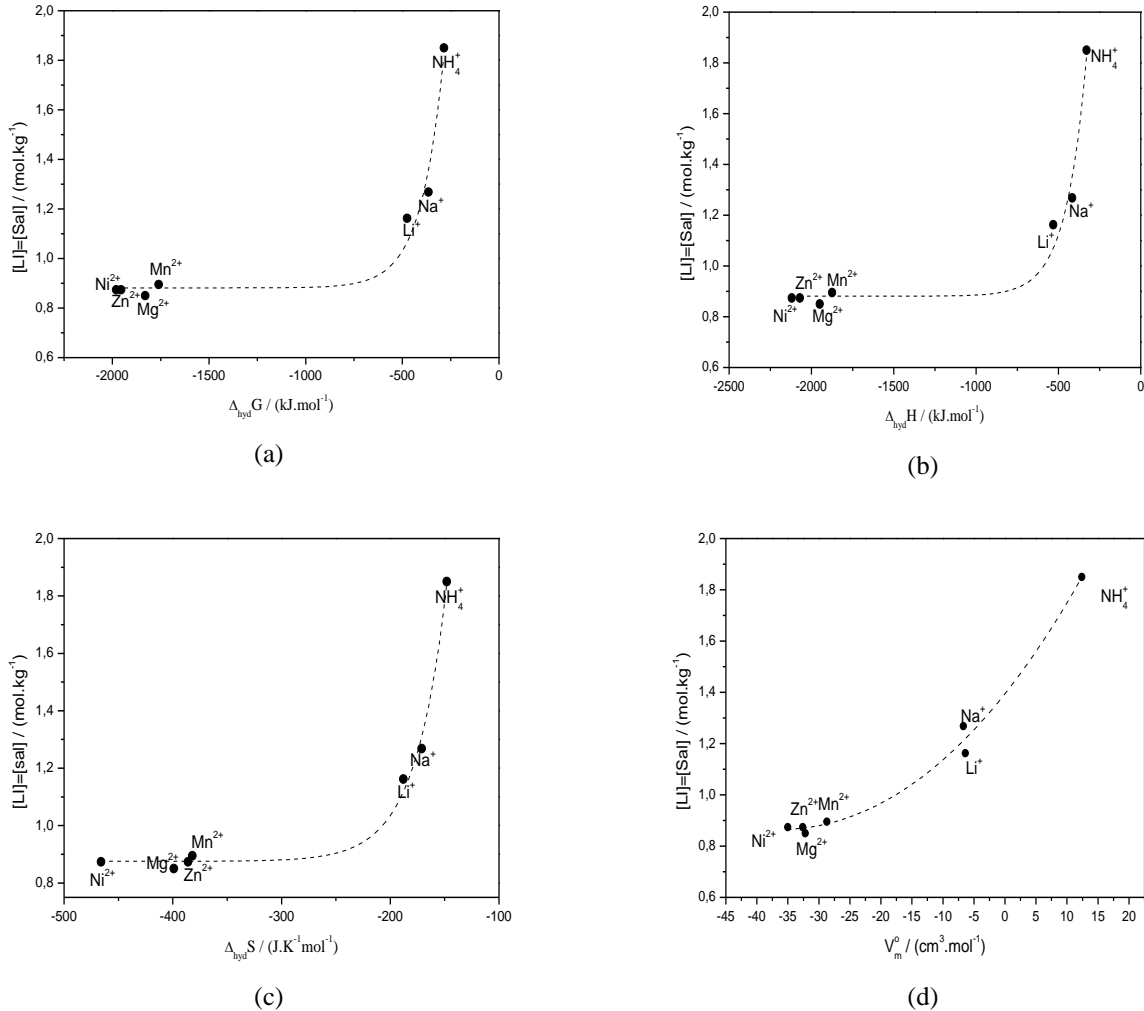
Fonte: Do autor.

Figura 5 - Efeito salting-out para diferentes cátions em SAB formados por [Bmim]BF₄ + sal sulfato + H₂O à 298.15 K: (○) NiSO₄; (▲) MgSO₄; (△) ZnSO₄; (▼) Li₂SO₄ (WANG et al., 2013); (■) MnSO₄ (ALVARENGA et al., 2013); (□) Na₂SO₄ (LI et al., 2010); e (◄) (NH₄)₂SO₄ (TANG et al., 2014).



Fonte: Do autor.

Figura 6 - Relação entre a molaridade de saturação de solubilidade : (a) $\Delta_{hid}G$; (b) $\Delta_{hid}H$; (c) $\Delta_{hid}S$; (d) V_m^0 .



Fonte: Do autor.

A análise visual da Figura 5 mostra que a série de Hofmeister para os cátions é seguida. Talvez a única exceção seja a curva binodal do sistema formado por Mn^{2+} , que está ligeiramente deslocada para a origem do que a dos outros cátions bivalentes, no entanto, considerando-se como referência para comparar o ponto de saturação de solubilidade, definida acima, e parâmetros termodinâmicos ($\Delta_{hid}G$, $\Delta_{hid}H$, $\Delta_{hid}S$ e V_m^0), observa-se na Figura 6 que a ordem para a força de salting out de cátions em termos de $\Delta_{hid}G$ e de $\Delta_{hid}H$ é: $Ni^{2+} \approx Zn^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+} \gg Li^+ > Na^+ \gg NH_4^+$. Para $\Delta_{hid}S$ a sequência observada é: $Ni^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} \approx Mn^{2+} \gg Li^+ > Na^+ \gg NH_4^+$; e, finalmente, em termos de V_m^0 a sequência é: $Ni^{2+} > Zn^{2+} \approx Mg^{2+} > Mn^{2+} \gg Li^+ \approx Na^+ \gg NH_4^+$.

Assim como as observações feitas por Shahriari e colaboradores (2012) para SAB formado por 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato e também para SAB formado por [Bmim] BF₄ os dados de $\Delta_{hid}S$ (Figura 6.c) parecem oferecer um melhor ajuste à capacidade de diferentes cátions para induzir a separação de fases (e está de acordo com a série de Hofmeister) do que os dados $\Delta_{hid}G$ (Figura 6.a) e $\Delta_{hid}H$ (Figura 6.b). Aqui também foram relacionados os dados de saturação de solubilidade com o volume molar parcial de diferentes cátions. O V_m^o está diretamente relacionado com a capacidade de íons diferentes coordenarem em seu entorno moléculas de água e fornece uma correlação teórica com os dados de saturação de solubilidade muito semelhantes com o observado para $\Delta_{hid}S$ (Figura 6.d). Embora os parâmetros termodinâmicos de hidratação proporcionem uma perspectiva interessante de interpretação do processo, deve-se salientar que o verdadeiro processo de hidratação de íons que envolvem misturas de um líquido iônico e um sal, em meio aquoso envolve aspectos de maior complexidade.

De acordo com a equação de Gibbs-Duhem (Equação 9) em uma mistura com N componentes do potencial químico de um determinado componente da mistura não pode ser variado independentemente do potencial químico da outra, de modo que a presença de 5 componentes em cada fase, como é a situação de SAB investigados aqui, deve afetar de forma significativa os valores dos parâmetros de hidratação e, conseqüentemente, as correlações mostrados na Figura 6.

$$\sum_i^N n_i d\mu_i = 0 \quad (9)$$

em que n_i e $d\mu_i$ se referem, respectivamente, a quantidade de material e a variação do potencial químico dos componentes i da mistura.

De acordo com a condição de equilíbrio estabelecido em SAB,

$$\mu_i^t = \mu_i^b \quad (10)$$

onde μ_i^t e μ_i^b se referem-se ao potencial químico do i -ésimo componente do sistema da fase superior e inferior, respectivamente. Assumindo um equilíbrio simples entre os componentes LI, sal e água em cada fase, como mostrado na Equação (10), é possível determinar a variação

da energia livre de transferência entre as fases dos componentes ($\Delta_{tr}G^o$), sob condições de T e p constante. Este parâmetro termodinâmico permite fazer inferências sobre o processo de formação de SAB,

$$\Delta_{tr}G^o = -RT \ln \frac{a_1^t a_2^t a_3^t}{a_1^b a_2^b a_3^b} = -RT \ln \frac{C_1^t C_2^t C_3^t}{C_1^b C_2^b C_3^b} \times \frac{\gamma_1^t \gamma_2^t \gamma_3^t}{\gamma_1^b \gamma_2^b \gamma_3^b} \quad (11)$$

$$\Delta_{tr}G^o \cong -RT \ln \frac{C_1^t C_2^t C_3^t}{C_1^b C_2^b C_3^b} = -RT \ln K_1 K_2 K_3 = -RT \ln K_p \quad (12)$$

onde C_i^b e C_i^t correspondem às composições de equilíbrio dos componentes i da mistura na parte inferior (b) e superior (t) fases, respectivamente, R é a constante dos gases e, finalmente, os termos a_i e γ_i referem , respectivamente, a atividade e coeficiente de atividade do componente i da mistura nas fases superior e inferior. A equação (11) é exata e informa que, se as concentrações e os seus coeficientes de actividade (γ) para cada componente da mistura são conhecidos em T e P constante, pode-se determinar, com precisão, por meio da decomposição dos diferentes componentes dos dados experimentais mistura formada em SAB, o $\Delta_{tr}G^o$ do processo.

No contexto do presente trabalho, por causa da complexidade para modelar termodinamicamente o equilíbrio líquido-líquido, envolvendo misturas de LI + sal em meio aquoso para se obter os seus coeficientes de atividade, optou-se por calcular de maneira aproximada os valores de $\Delta_{tr}G^o$ como descrito na equação (12) para os sistemas formados por [Bmim] + BF₄ e sais sulfatos (Ni²⁺ ou Zn²⁺) + água. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7 e na Figura 7.

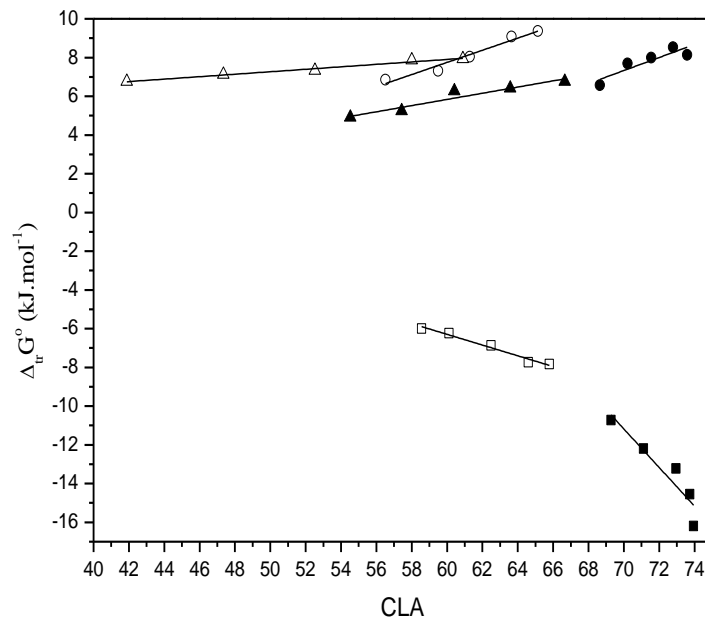
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos de transferência obtidos para a SAB formados por [Bmim] BF₄ + ZnSO₄ e NiSO₄ + H₂O em diferentes temperaturas.

SAB: [Bmim]BF ₄ + ZnSO ₄ + H ₂ O							
T (K)	LA	CLA	K_{sat}	K_{LI}	K_w	K_p	$\Delta_{tr}G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1	69.28	53.93	7.16	0.25	94.97	-10.72
298.15	1	68.64	0.03	6.72	0.31	0.07054	6.57
313.15	5	66.66	0.01	14.29	0.42	0.07437	6.77

SAB: [Bmim]BF ₄ + NiSO ₄ + H ₂ O							
T (K)	LA	CLA	K_{sat}	K_{LI}	K_w	K_p	$\Delta_{tr}G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1	58.56	29.21	0.1459	2.740	12.75	-5.99
298.15	2	59.49	0.0187	7.108	0.3934	0.05220	7.32
313.15	4	58.01	0.0210	5.792	0.3996	0.04870	7.87

Fonte: Do autor.

Figura 7 - Relação entre o comprimento da linha de amarração (CLA) expressas em fração mássica e $\Delta_{tr}G^0$ das misturas formadas por: ZnSO₄ (■) em 283.15 K; (●) em 298.15 K; (▲) em 313.15 K; e por NiSO₄ (□) em 283.15 K; (○) em 298.15 K; (△) e 313.15 K.



Fonte: Do autor.

No cálculo dos parâmetros termodinâmicos de transferência dos componentes entre as fases, assumiu-se como referência a transferência de material da fase inferior para superior. Como mostrado na Figura 7, os valores $\Delta_{tr}G^o$ obtido para a temperatura de 283,15 K apresentou um valor negativo indicativo da transferência espontânea de material no sentido da referência assumido. Este resultado é consistente com o fato de que nesta temperatura a SAB formado por $ZnSO_4$ e $NiSO_4$ sofrem inversão de fase. Assim, a fase rica em $[Bmim]BF_4$ a 283,15 K é a fase inferior e os dados termodinâmicos indicam que o processo de transferência de material da fase inferior para o superior é espontânea e tende a aumentar com o aumento CLA. Nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K são observados valores positivos de $\Delta_{tr}G^o$ para ambos os SAB. Os SAB formadas por $ZnSO_4$ e $NiSO_4$ nestas temperaturas têm a fase inferior enriquecida em sal e a fase superior, rica em líquido iônico. Portanto, os dados indicam que a transferência de material da fase inferior para superior não é espontânea e tende a ser menos espontânea quando o valor do CLA aumenta. O sentido espontâneo de transferência de material (principalmente das moléculas de água) é da fase rica em LI para a fase rica em sal.

5.1.4 Correlação do equilíbrio líquido-líquido

A importância sobre a consistência dos dados experimentais dos SAB formados por $[Bmim]BF_4 + NiSO_4 + H_2O$ e $[Bmim]BF_4 + ZnSO_4 + H_2O$, foram verificadas através do teste empírico de Othmer-Tobias (1942) e Bancroft segundo Zafarini-Moattar e Nasiri (2010) em que a linearidade dos dados expressa pela equação,

$$\ln\left(\frac{1-w_1^t}{w_1^t}\right) = \ln k_1 + n_1 \ln\left(\frac{1-w_2^b}{w_2^b}\right) \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{w_3^b}{w_2^b}\right) = \ln k_2 + n_2 \ln\left(\frac{w_3^t}{w_1^t}\right) \quad (14)$$

A equação-Othmer Tobias estabelece uma correlação linear entre $\ln\left(\frac{1-w_1^t}{w_1^t}\right)$ e $\ln\left(\frac{1-w_2^b}{w_2^b}\right)$, em que w_i^α é a uma composição do componente i no α fase, expresso como fração de mássica percentual, com $i = 1$ (LI), 2 (sal) e 3 (água) e $\alpha = t$ (superior) e b (inferior). A

qualidade do ajuste dos dados experimentais obtidos com as equações (13 e 14) foi verificada por meio do coeficiente de determinação, R^2 . Como irá ser visto, quando o coeficiente de determinação se aproxima do valor de 1 (Tabela 8), a composição de equilíbrio para os componentes 1 e 2 apresentada em ambas as fases são consistentes e livre de erros experimentais.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de Othmer-Tobias e Bancroft para os SAB estudados.

T/K	Othmer-Tobias			Bancroft		
	n_1	k_1	R^2	n_2	k_2	R^2
[Bmim]BF ₄ + ZnSO ₄ + H ₂ O						
283.15	2.5260	0.0000	0.8929	0.5243	48.9408	0.9380
298.15	2.4031	0.0006	0.9925	0.4311	13.5154	0.9933
313.15	0.5815	0.2086	0.9828	1.6264	13.1873	0.9819
	n_1	k_1	R^2	n_2	k_2	R^2
[Bmim]BF ₄ + NiSO ₄ + H ₂ O						
283.15	0.6169	0.1786	0.9342	1.4001	8.8794	0.9130
298.15	0.3700	0.2148	0.9147	2.3869	45.2418	0.9082
313.15	0.1953	0.4448	0.9721	4.6354	45.1821	0.9675

Fonte: Do autor

Tabela 9 - Novos ajustes dos dados experimentais da equação de Othmer-Tobias (8), erros sistemáticos, aditivos e multiplicativos e erros aleatórios.

Erros sistemáticos multiplicativos							
Componente	P	n_1	k_1	R^2			
1	0	1,0580	0,0252	0,9130			
1	0,1	1,2883	0,0096	0,9899			
1	0,3	2,2954	0,0002	0,9883			
1	0,4	3,8398	$0,1 \times 10^{-5}$	0,9776			
2	0,1	1,0523	0,0285	0,9897			
2	0,3	1,0410	0,0354	0,9897			
2	0,4	1,0353	0,0391	0,9897			
Erros sistemáticos aditivos							
Componente	E	n_1	K_1	R^2			
1	0	1,0580	0,0252	0,9130			
1	0,01	1,0715	0,0237	0,9898			
1	0,1	1,2689	0,0085	0,9900			
1	0,2	1,8272	0,8881	0,9892			
2	0,01	1,2537	0,0131	0,9895			
2	0,1	2,8128	0,0043	0,9885			
2	0,2	4,1257	0,0061	0,9881			
Erros sistemáticos aleatórios							
Componente	σ	n_1	σn_1	k_1	σk_1	R^2	σR^2
1	0	1,0580	0	0,0252	0	0,9130	0
1	0,01	1,0593	0,2244	0,0311	0,0225	0,8698	0,1020
1	0,02	1,0661	0,4499	0,0582	0,1275	0,6432	0,2425
1	0,005	1,0592	0,1140	0,0265	0,0090	0,9578	0,0328
2	0,005	0,5578	0,3382	2,6823	184,39	0,5423	0,2782
2	0,01	0,1954	0,2846	0,8282	28,21	0,3433	0,2937

Fonte: Do autor.

Para dizer que não há erros experimentais, quando o coeficiente de determinação (R^2) está perto do valor de 1, três testes foram realizados para verificar essa ideia. Primeiro simulamos o efeito da adição de erros sistemáticos multiplicativos ou aditivos nas composições das linhas de amarração. Para este efeito, os dados experimentais do SAB formado por [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O a 283,15 K foram utilizadas como protótipo.

Os novos valores para k_1 , n_1 e R^2 são apresentados na Tabela 9 para o erro sistemático multiplicativo P , tal como $w_1^t = w_1^t \times (1 + P)$, com a modificação não significativa em R^2 . Portanto, a equação de Othmer-Tobias não permite dizer sobre a presença de erros sistemáticos do tipo multiplicativo em dados experimentais. Um procedimento semelhante foi feito através da inclusão de erro do tipo de aditivo, tal como $w_1^t = w_1^t + E$, em que os resultados também estão presentes na Tabela 9. Mais uma vez, a boa correlação dos dados

obtidos pela equação de Othmer-Tobias não garante que o experimento esteja livre de erros sistemáticos aditivos. A maioria das fontes de erros sistemáticos são controlados experimentalmente, de modo que a questão está resumida na presença de erros aleatórios em dados experimentais.

Para clarificar esta questão, os erros aleatórios foram adicionados aos dados experimentais, tais $w_1^t = w_1^t + e$, em que e representa o erro aleatório com uma distribuição normal. A distribuição normal foi simulada com uma média 0 e desvio padrão de σ . O método de Monte Carlo foi usado para incluir erros nos dados experimentais, de um total de 100.000 experiências. A Tabela 9 apresenta os valores médios de K_1 , n_1 e R^2 obtido a partir do novo ajuste. Neste caso, pode ser observado que o coeficiente de determinação é muito sensível à erros aleatórios. Estes resultados estão de acordo com as conclusões de Carniti e colaboradores (1978), cuja discussão foi acima baseada.

Os SAB formadoS por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ em todas as temperaturas estudadas apresentaram valores de R^2 superior a 0,9. Supondo que o valor crítico de determinação de correlação é igual a 0,9025 com um nível de significância de 0,05, pode-se concluir que as linhas de amarração são descritas adequadamente pela equação de Othmer-Tobias. Resultados semelhantes também foram encontrados usando a equação de Bancroft. A Tabela 8 apresenta os parâmetros ajustados (K_1 , n , K_2 , r) das equações (13) e (14) para todos os SAB do presente estudo. Estes parâmetros são obtidos pelo método de regressão linear, a partir dos quais novas linhas de ligação podem ser obtidas.

Outro teste foi realizado para avaliar a qualidade da correlação proporcionada pela equação (14). A equação-Othmer Tobias foi usada para avaliar as novas linhas de amarração que são diferentes daquelas que utilizamos para otimizar, neste caso, o erro relativo obtido foi inferior a 0,57%.

5.1.5 Ajuste da curva binodal

Para o ajuste dos dados das binodais do sistema $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, podem ser propostas várias equações empíricas. Todas estas equações comumente utilizadas são expressões não-lineares da fração de massa de líquido iônico, w_1 , em função da fração de massa do sal, w_2 . Neste trabalho para ajuste dos dados das

curvas binodais, partiu-se da equação Merchuk e colaboradores (1998), equação (15) que tem sido utilizada com sucesso,

$$w_1 = \alpha + \beta \ln(w_2/100) + \gamma(w_2/100) \quad (15)$$

em que α , β e γ são os parâmetros ajustáveis dependentes da temperatura,

Na equação (15) uma dependência linear com a temperatura foi adicionada nos parâmetros, tal que

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

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

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

Assim, a equação Merchuk (equação 15) segundo trabalho de Zafarini-Maottar e Nasiri (1998) pode ser utilizada na forma

$$w_1 = [\alpha_0 + \alpha_1 (T - T_0)] + [\beta_0 + \beta_1 (T - T_0)] \ln(w_2/100) + [\gamma_0 + \gamma_1 (T - T_0)] (w_2/100) \quad (16)$$

em que os parâmetros α_0 , α_1 , β_0 , β_1 , γ_0 e γ_1 são, agora, independentes da temperatura. Na equação (16), T é a temperatura absoluta e T_0 é assumido como sendo a temperatura de referência, $T_0 = 273,15$ K.

Assim os dados experimentais das binodais em T = (283,15, 298,15 e 308,15) K foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados e os parâmetros da equação (16) determinados. Os parâmetros de ajuste para esta equação junto com o correspondente desvio padrão para cada temperatura são apresentados na Tabela 10. Os desvios padrão obtidos ($sd < 0,23$) mostram que a equação (16) pode ser utilizada para reproduzir os dados das curvas binodais, e prever com precisão as características da curva binodal para os sistemas estudados em temperaturas onde não há dados experimentais disponíveis.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros da equação (15) e (16), para ([Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O e [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O) na T= (283,15; 298,15 e 313,15 K).

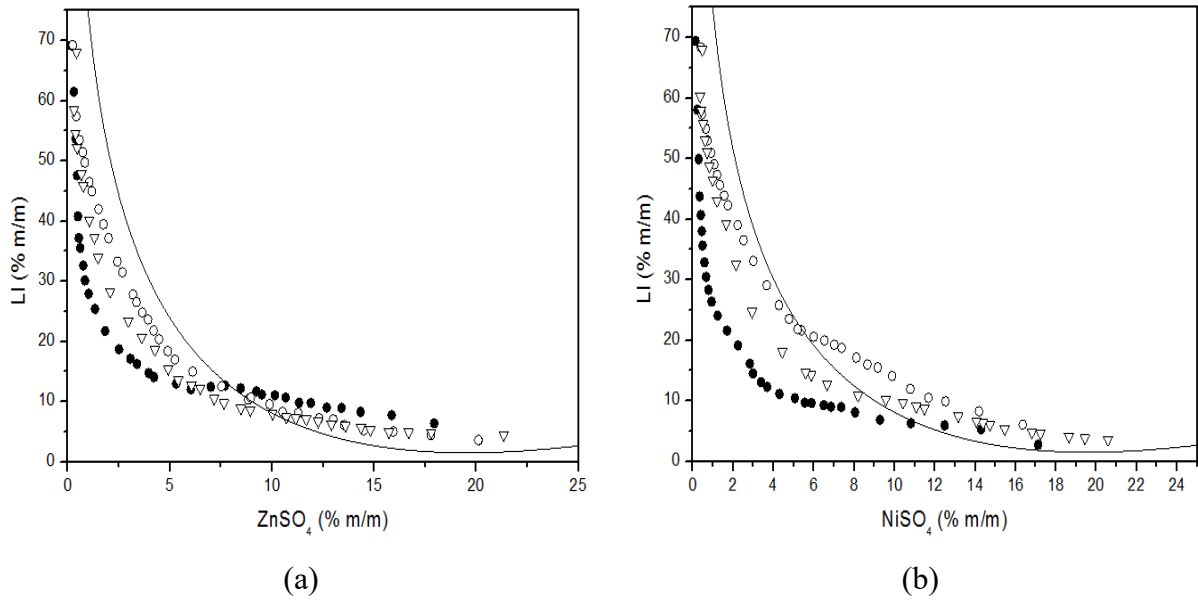
T/K	[Bmim]BF ₄ + ZnSO ₄ + H ₂ O						sd
	α_0	α_1	β_0	β_1	γ_0	γ_1	
283,15	-0,3499	-0,0011	-0,1305	-0,0014	1,1894	-0,0163	0,04
298,15							0,46
313,15							0,19
Média							0,23
T/K	[Bmim]BF ₄ + NiSO ₄ + H ₂ O						sd
	α_0	α_1	β_0	β_1	γ_0	γ_1	
283,15	-0,3844	0,002	-0,1278	-0,0013	1,2246	-0,0242	0,04
298,15							0,29
313,15							0,22
Média							0,18

Fonte: Do autor.

Nota: $sd = \left(\sum_{i=1}^N (100w_{Li}^{cal} - 100w_{Li}^{exp})^2 / N \right)^{0,5}$ onde N é o número de pontos nas curvas binodais.

O ajuste das curvas binodais tem grande aplicabilidade para prever novas binodais em temperaturas diferentes das que já foram levantadas. Como exemplo, tem-se a Figura 8 que mostra as curvas binodais para o sistema [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O à 283,15; 298,15 e 313,15 K e [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O à 283,15; 298,15 e 313,15 K, e uma quarta curva referente a temperatura de 320,15K.

Figura 8 - Curvas binodais para os sistemas de (a) [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O à 283,15 (•); 298,15 (Δ) e 313,15 (◊) K e (b) [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O à 283,15 (•); 298,15 (Δ) e 313,15 (◊) K, (b) com as respectiva previsão para a temperatura 320,15 K.



Fonte: Do autor.

5.2 Estudo do equilíbrio líquido-líquido-sólido no sistema aquoso trifásico formado por [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O

Sistemas aquosos bifásicos são formados por duas fases aquosas imiscíveis, que pode ser pela mistura de um sal com líquido iônico ou outros compostos em quantidades adequadas. E o efeito da temperatura é estudado para se observar o comportamento destes sistemas, necessários para otimizar processos industriais de purificação/extração (NANDINI; RASTOGI, 2011). A utilização de sistemas aquosos bifásicos tem grande importância devido à aplicabilidade nos últimos anos para extração e recuperação de íons metálicos e biopartículas como demonstrado por Hang e colaboradores (2013), bem como particionamento de monossacarídeos e proteínas (SILVÉRIO et al., 2010). Assim, torna-se evidente a importância de estudos para descobrir e caracterizar os mesmos.

Líquidos iônicos tem ganhando grande aplicabilidade sendo considerado por muitos a descoberta do século XX, sendo comumente utilizado em processamento de biomassa, síntese de nanomateriais, além de estudos eletroquímicos e energia de armazenamento (ALMEIDA et al., 2014; HAN et al., 2010). Em especial tem ganhado destaque o tetrafluoroborato de imidazólio ([Bmim]BF₄) que tem sido muito explorado na última década, devido ao conjunto de propriedades únicas como alta estabilidade química, não-inflamabilidade e alto poder de solubilização (TANG et al., 2014).

Quanto aos sais sulfato estes são grandes formadores de SAB, devido a sua cosmotropocidade (BRIGDES et al., 2007). Na literatura há inúmeros relatos de SAB formados por tetrafluoroborato e sais, como [Bmim]BF₄ + MnSO₄ + H₂O relatado por Alvarenga e colaboradores (2013); [Bmim]BF₄ + LiSO₄ + H₂O, [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O, [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O relatados por WANG e colaboradores (2013) e [Bmim]BF₄ + (NH₄)₂SO₄ + H₂O relatados por Wang e colaboradores (2014).

Entretanto ainda não foi relatado o comportamento do SAB formado por [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O, que forma um sistema líquido-líquido-sólido. Existem ainda poucos dados disponíveis na literatura sobre diagramas de equilíbrio líquido-líquido-sólido para polímeros e sais. Podemos citar a ocorrência destes sistemas de polímeros e soluções salinas, tais como: PVP₃₅₀₀ + Na₂SO₃ + H₂O relatados por Zafarani-Moattar e Aliyar (2014); PEG_{2000, 3000 e 4000} + Na₂CO₃ + H₂O [12]; PEGDME₂₀₀₀ + Na₃PO₄ + H₂O descritos por Zafarani-Moattar; NASIRI, (2010); NaCl + NaH₂PO₄ + H₂O relatados por Zhang e colaboradores (2014); PEGDME₂₀₀₀ + K₃PO₄ + H₂O relatados Zafarani-Moattar e Nemati-Kande (2010); (NaCl + NaH₂PO₄) + H₂O citadas por Zhang e colaboradores (2014); PEGDME₂₀₀₀ + Na₂HPO₄ + H₂O

descritos por Zafarani-Moattar e Nasiri (2010); e sistemas formados por $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ citados por Tan e colaboradores (2015). Dessa forma, o efeito da temperatura sobre as curvas bimodais, o comportamento dos diagramas de fases e a capacidade do sal em induzir a segregação de fases foram investigados para o sistema $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. A consistência dos dados de equilíbrio foi avaliada através das equações de Othmer-Tobias e Bancroft (OTHMER; TOBIAS, 1942; ZAFARANI-MOATTAR; NEMATIKANDE, 2010). As curvas binodais dos SAB foram ajustadas por equações não lineares (MERCHUK et al., 1998). O efeito de *salting out* também foi avaliado por linearização dos dados experimentais de equilíbrio usando uma equação do tipo Setschenow (HEY et al., 2005).

5.2.1 Diagrama de fase e efeito da temperatura

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido-sólido e das curvas binodais para os SAB formados por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{água}$ e $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{água}$ nas temperaturas de $T=(283,15; 298,15; 313,15)$ K estão apresentados nas Tabelas de 11 e 12, respectivamente, onde LA se refere à linha de amarração, CLA ao comprimento da linha de amarração e os dados de composição apresentados estão expressos em porcentagem mássica.

Tabela 11 - Concentração dos componentes do SAB formado por [Bmim]BF₄ (1) + CuSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas (283,15; 298,15; 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica (≈ 94 kPa)^a.

LA	CLA	Composição global ^b			Fase superior ^b			Fase inferior ^b			ILA	K _p
		w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃		
283,15 K												
1	50,72	20,14	4,09	75,77	9,23	5,22	85,54	59,72	0,32	39,96	-10,31	16,14
2	52,36	23,09	4,50	72,42	9,00	5,80	85,20	61,07	0,24	38,68	-9,37	23,71
3	54,32	25,94	4,81	69,24	8,41	6,73	84,35	62,33	0,15	37,52	-8,20	43,94
4	57,58	29,07	4,20	64,73	7,45	7,87	84,12	64,51	0,11	35,38	-7,35	71,22
5	60,61	31,86	5,64	62,50	6,19	8,50	85,91	66,22	0,11	33,67	-7,16	77,59
298,15 K												
1	46,08	28,03	4,25	67,72	59,71	0,30	39,99	14,01	6,23	79,76	-7,71	20,72
2	49,52	32,00	4,57	63,43	61,43	0,25	38,32	12,41	7,20	80,39	-7,05	29,06
3	53,79	36,34	4,82	58,84	64,24	0,18	35,58	11,00	7,89	81,10	-6,90	44,21
4	56,51	39,97	5,17	54,86	66,38	0,13	33,49	10,47	8,33	81,19	-6,81	65,29
5	58,86	44,01	5,47	50,52	68,20	0,13	31,67	9,98	8,74	81,28	-6,76	68,14
313,15 K												
1	44,42	22,94	7,02	70,04	59,71	0,41	39,88	15,98	8,23	75,78	-5,59	20,07
2	47,25	26,06	7,33	66,61	61,38	0,25	38,37	15,00	9,29	75,70	-5,13	37,17
3	52,38	28,34	7,45	64,21	64,33	0,18	35,49	13,01	10,65	76,33	-4,90	58,16
4	56,20	31,98	8,01	60,01	66,42	0,13	33,45	11,51	12,09	76,40	-4,59	92,15
5	59,62	35,01	8,28	56,71	69,29	0,11	30,60	11,01	12,69	76,29	-4,63	119,08

Fonte: Do autor

Nota: ^aAs incertezas (σ) de temperatura e pressão são: $\sigma(T) = 0,05$ K e $\sigma(p) = 0,5$ kPa, respectivamente, ^b $100w_1$, $100w_2$ and $100w_3$ representam a porcentagem mássica de [Bmim] BF₄, CuSO₄ e água, respectivamente, e o erro (e) associado é $e = (\sum_{1 \rightarrow 3} \bar{S})/V_m \times 100 \leq 5,7$ %, onde \bar{S} é o desvio padrão médio para os três sistemas avaliados. A incerteza padrão da fração mássica é $u(w) \leq 0,6$ %. O comprimento da linha amarração (CLA) e valores da inclinação da linha de amarração (ILA) foram calculados a partir das equações (1) e (2), respectivamente.

Tabela 12 - Concentração dos componentes ao longo da curva binodal para o sistema formado por [Bmim]BF₄ (w₁) + CuSO₄ (w₂) + H₂O (w₃) nas temperaturas (283,15; 298,15 e 313,15)^a K em porcentagem mássica e pressão atmosférica (≈94 kPa)^a.

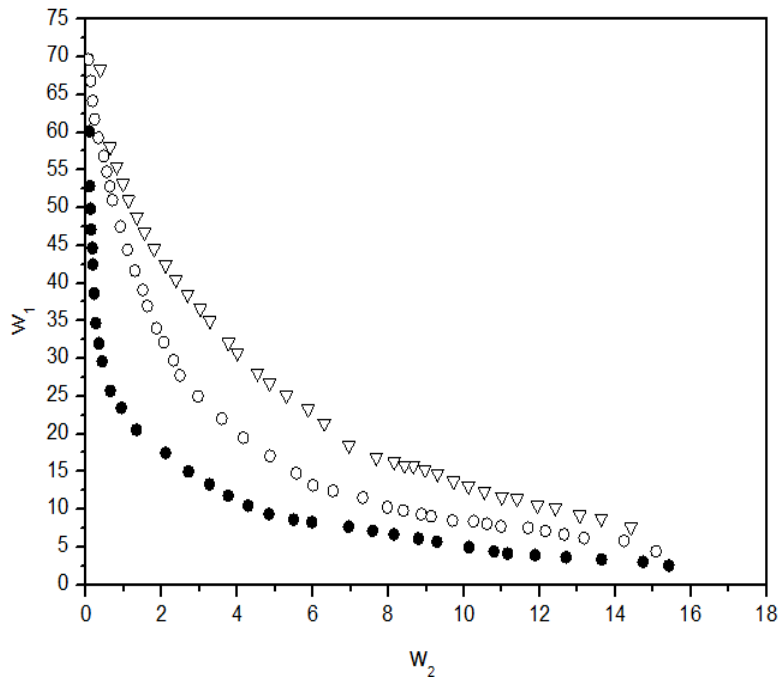
283,15 K		298,15 K		313,15 K	
w ^b ₁	w ^b ₂	w ^b ₁	w ^b ₂	w ^b ₁	w ^b ₂
69,66	0,06	69,66	0,06	68,29	0,38
60,12	0,08	66,81	0,12	58,03	0,64
52,87	0,10	64,18	0,18	55,49	0,81
49,83	0,12	61,75	0,23	53,16	0,98
47,13	0,13	59,30	0,32	51,01	1,12
44,64	0,17	56,84	0,47	48,76	1,34
42,45	0,18	54,76	0,55	46,70	1,54
38,62	0,21	52,82	0,63	44,58	1,80
34,70	0,26	51,02	0,70	42,43	2,10
31,98	0,34	47,49	0,91	40,48	2,38
29,63	0,43	44,42	1,09	38,53	2,69
25,70	0,64	41,63	1,29	36,61	3,02
23,44	0,93	39,08	1,50	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
13,30	3,26	29,76	2,31	26,71	4,85
11,78	3,76	27,77	2,48	25,10	5,30
2,52	15,42	24,96	2,96	23,27	5,87
3,00	14,73	4,41	15,08	21,39	6,30
3,34	13,64	5,82	14,23	18,49	6,96
3,63	12,70	6,16	13,17	7,61	14,41
3,88	11,87	6,65	12,64	8,80	13,63
4,10	11,15	7,10	12,15	9,20	13,06
4,40	10,79	7,52	11,70	10,20	12,42
4,96	10,13	7,70	10,97	10,51	11,94
5,68	9,28	8,06	10,60	11,37	11,40
6,10	8,79	8,39	10,25	11,62	11,00
6,64	8,14	8,50	9,69	12,37	10,54
7,12	7,58	9,07	9,13	13,06	10,11
7,65	6,95	9,33	8,87	13,69	9,72
8,28	5,97	9,81	8,39	14,73	9,29
8,62	5,49	10,25	7,97	15,26	8,96
9,37	4,83	11,55	7,32	15,75	8,66
10,48	4,28	12,42	6,54	15,82	8,42
		13,16	6,00	16,26	8,15
		14,78	5,56	16,89	7,68
		17,06	4,86		
		19,46	4,16		
		22,02	3,59		

Fonte: Do autor.

Nota: ^aAs incertezas (σ) de temperatura e pressão são: $\sigma(T) = 0,05$ K e $\sigma(p) = 0,5$ kPa, respectivamente, ^b $100w_1$ e $100w_2$ representam a porcentagem mássica de [Bmim] BF₄, CuSO₄ e água, respectivamente, e o erro (e) associado é $e = (\sum_{i=1}^N \bar{S}_i) / V_m \times 100 \leq 6,2$ %, onde \bar{S} é o desvio padrão médio para os três sistemas avaliados. A incerteza padrão da fração mássica é $\sigma(w) \leq 0,6$ %.

O comportamento de separação de fases nos SAB formados por [Bmim]BF₄ + sulfato de cobre + água, em diferentes temperaturas, são apresentados na Figura 9. Observa-se nesta figura que com o decréscimo da temperatura ocorre um aumento na área bifásica, indicando que a segregação de fases é um processo exotérmico.

Figura 9 - Curvas binodais para o sistema [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O nas temperaturas de 283,15 (●); 298,15 (○) e 313,15 K (◻). As concentrações estão expressas em porcentagem da fração mássica.



Fonte: Do autor.

E o valor absoluto da ILA e do CLA, para cada linha de amarração, aumenta com o decréscimo da temperatura. Esta tendência pode estar relacionada a uma diminuição da solubilidade do [Bmim]BF₄ em água com a diminuição da temperatura (ALVARENGA, et al., 2013). Fenômenos similares já foram relatados para SAB formados por misturas aquosas de PEG + eletrólitos (ZAFARINI-MOATTAR; ALIYAR, 2014; TABOADA, et al., 2001; ZAFARINI-MOATTAR; NASIRI, 2010; ZHANG, et al., 2014; ZAFARINI-MOATTAR; NEMATIKANDE, 2010; ZHANG, et al., 2014; ZAFARINI-MOATTAR; NASIRI, 2010; TAN, et al., 2015). Entretanto não há ainda nenhum trabalho citando a formação de tais sistemas trifásicos com [Bmim]BF₄ e sais.

No sistema à 283,15 K ocorreu inversão de fase para os 5 LA, e a formação de uma pequena precipitação ocorreu apenas no ponto 5. A formação do mesmo é observada na fase rica em LI (fase inferior), como podemos observar pela Figura 10. Assim as fases foram coletadas e analisadas, obtendo-se o diagrama de fase como observamos na Figura 11.

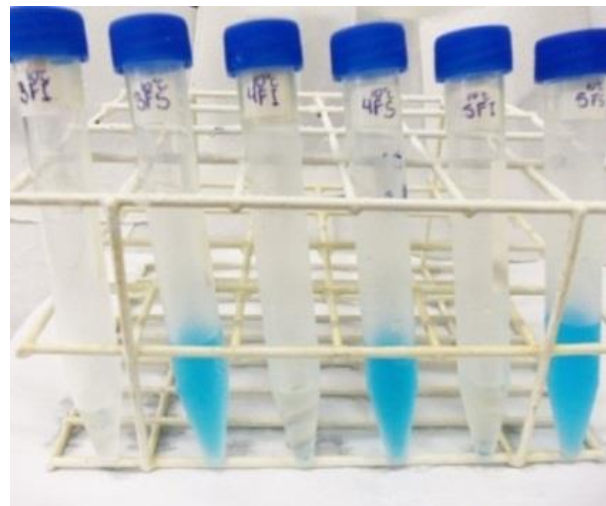
Para sistemas à 283,15 K a formação de precipitado não foi acentuada devido a fase rica em sal estar mais diluída. Isso é decorrente do fato de moléculas de água terem se transferido da fase rica em LI para a fase rica em sal tornando-a menos densa e, portanto com menos sal para precipitar.

Figura 10 - (a) Pontos das linhas de amarração 3,4 e 5 do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 283,15K; (b) Fases dos pontos coletados.



(a)

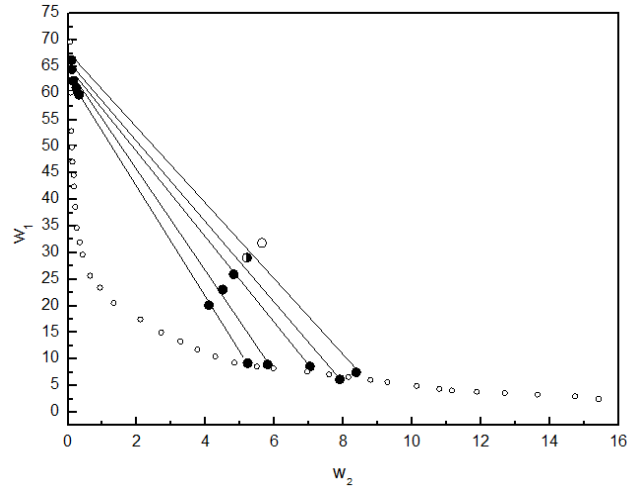
Fonte: Do autor.



(b)

A Figura 11 mostra as linhas de amarração referentes aos sistemas montados, a LA representada pelo ponto vazio (\circ) indica o ponto referente ao sistema em que ocorreu precipitação. O CLA está acentuadamente distante do ponto inicial para formação do sistema, isto porque as concentrações determinadas foram feitas em relação a solução que foi coletada e não ao precipitado.

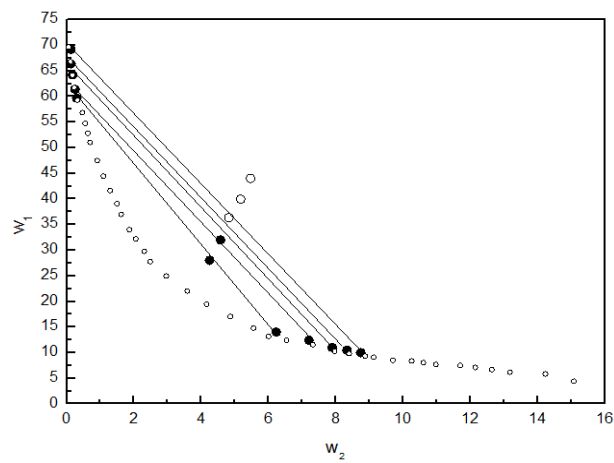
Figura 11 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido-sólido do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 283,15 K. As concentrações foram expressas em porcentagem da fração mássica.



Fonte: Do autor.

O sistema de $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 298,15°C, teve uma formação de precipitado mais acentuada, e os pontos 3, 4 e 5 formaram precipitados, e o diagrama de fase pode ser observado na Figura 12.

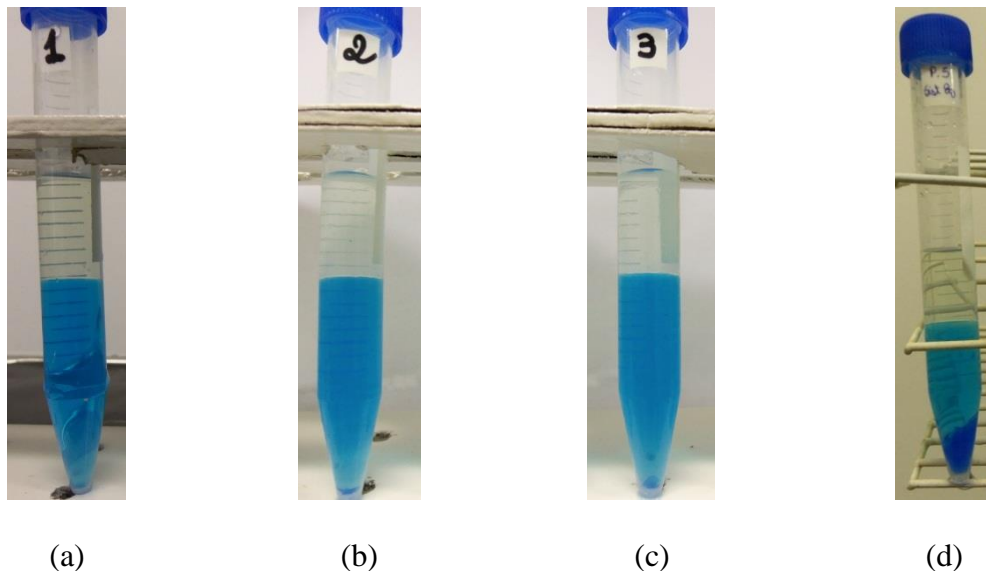
Figura 12 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido-sólido do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 298,15 K. As concentrações foram expressas em porcentagem de fração mássica.



Fonte: Do autor.

Dessa forma, procedeu-se investigar o grau de formação destes precipitados com o passar do tempo. Assim, montou-se três sistemas (um sistema de 8g, que foi mantido em repouso, e outros dois sistemas (duplicata) de 5g que foram coletados e analisados) referentes aos pontos que formaram precipitado para verificar se a formação de precipitado ocorreria de forma sistematizada como observado na figura 13. Observou-se que a separação de fases se inicia logo após inserção dos tubos no banho sendo que depois de 2h horas após a inserção já era possível observar a formação de precipitado nos tubos referentes aos sistemas.

Figura 13 - Sistemas a 298,15 K referente à linha de amarração 5 para estudo do comportamento de formação de precipitado.



Fonte: Do autor.

Para tentar entender como se daria esse processo de formação de precipitado escolhemos o ponto 5 (referente a linha de amarração 5) e montamos quatro sistemas (1,2,3 e 5). O sistema 5, foi deixado em repouso enquanto os outros sistemas foram analisados com o decorrer do tempo. O sistema 1 foi coletado após duas horas ser inserido no banho e já se notava a formação do precipitado, suas fases foram então diluídas e analisadas por absorção atômica e UV-Visível. Separadas as fases foram inseridas novamente no banho para verificar se o processo de precipitação continuaria a ocorrer. As fases foram ainda analisadas em um período de 12 em 12 horas para podermos examinar o comportamento das mesmas depois do processo de coleta.

O tubo 2 foi coletado 24 h depois de ter sido inserido no banho, e o mesmo processo foi realizado como para o sistema 1, sendo então as fases superior e inferior analisadas de 12 em 12 h. O sistema 3 foi tratado da mesma forma sendo coletado entretanto apenas 48 h depois a inserção no banho. Já o sistema 5 foi deixado repousar por um período de 120 h, sendo então coletado e analisado como os outros sistemas.

Pelos dados obtidos verificou-se que a concentração na fase rica em sal decresce nos tubos que ficaram mais tempos imersos no banho antes da coleta. Por exemplo, o sistema 1 que ficou apenas 4h horas inseridos a concentração de Cu é maior na fase inferior e apresenta também maior concentração que do sistema 2 que ficou 24h. Nota-se também que a precipitação não se altera de forma significativa após a coleta em que as fases (fase rica em LI e fase rica em sal) ficam no banho em tubos separados, os resultados referentes à concentração nos tubos pode ser verificada na Tabela 13 . O que nos leva a concluir que o contanto entre as fases se torna importante para ocorrer o processo de precipitação. Isso pode estar relacionado ao fato do [Bmim]BF₄ está induzindo a precipitação do sal.

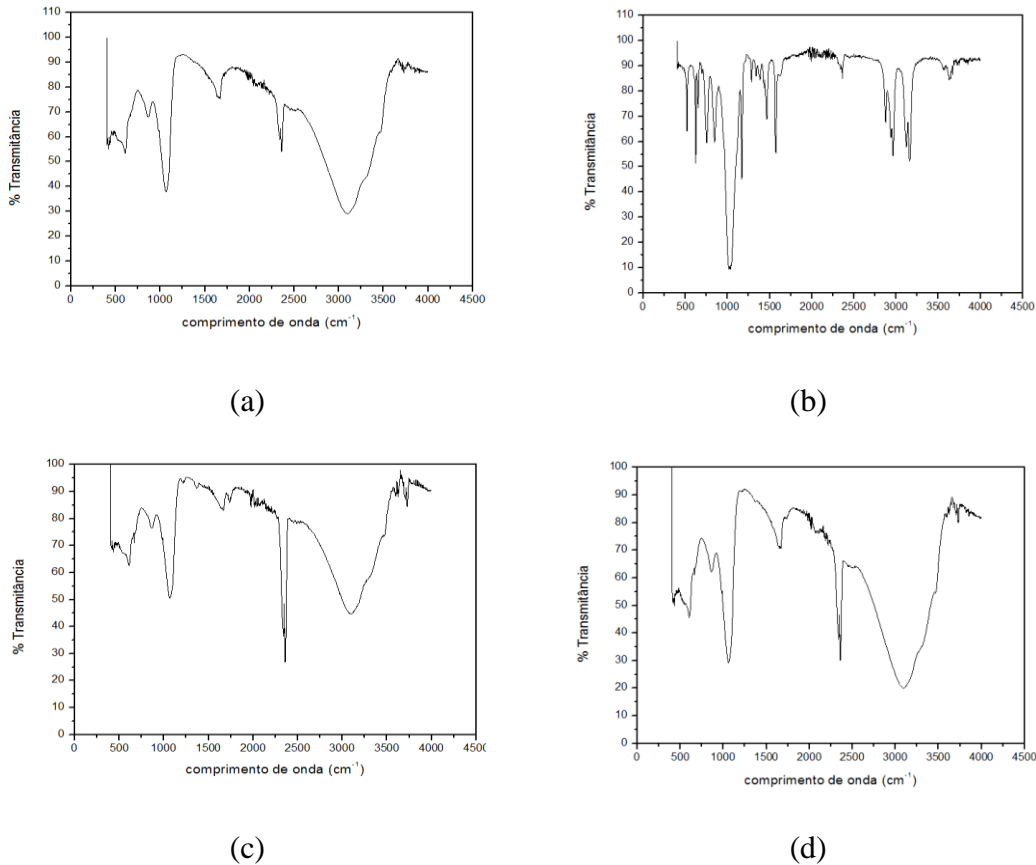
Tabela 13- Dados referentes as concentrações dos pontos 1, 2, 3 e 5 após a coleta de fases com o passar do tempo.

LA	CLA	Composição global ^b			Fase superior ^b			Fase inferior ^b		
		w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
Ponto 1										
5	59,03	44,22	5,43	50,35	68,01	0,11	31,88	9,32	6,42	84,26
5	58,84	44,11	5,46	50,43	67,76	0,10	32,14	9,25	6,33	84,42
5	58,78	44,14	5,43	50,44	67,70	0,10	32,20	9,24	6,20	84,56
5	59,14	44,12	5,41	50,46	67,00	0,10	32,90	8,16	6,00	85,84
Ponto 2										
5	59,64	44,11	5,44	50,45	68,00	0,10	31,89	8,57	5,04	86,39
5	58,71	44,00	5,42	50,58	67,18	0,11	32,71	8,61	4,11	87,28
5	58,14	44,09	5,43	50,48	66,96	0,10	32,94	8,96	4,10	86,94
5	58,08	44,10	5,41	50,49	66,91	0,09	33,00	8,97	4,09	86,94
Ponto 3										
5	59,95	44,11	5,42	50,47	68,34	0,10	31,56	8,52	4,03	87,45
5	57,76	44,00	5,42	50,58	66,13	0,09	33,78	8,50	4,00	87,50
5	57,64	44,09	5,41	50,50	66,00	0,11	33,89	8,49	3,99	87,52
5	57,53	44,10	5,40	50,50	65,88	0,10	34,02	8,48	4,00	87,52
Ponto 5										
5	59,87	44,38	5,44	50,19	68,34	0,10	31,56	8,48	1,03	90,49

Fonte: Do autor.

O sistema 5 que ficou mais tempo no banho foi o que apresentou menor concentração de cobre na fase rica em sal, e isto pode ser justificado devido ao fato das partículas do sal sulfato não estarem na solução, mas agrupadas no precipitado que se formou. Pela análise de UV-Visível verifica-se que a concentração de LI nas fases não se altera de forma significativa, isto pode ser decorrente do fato deste não estar entre as partículas do precipitado, mas apenas em solução como conferimos por análise do precipitado por IV, como observa-se na Figura 15.

Figura 14 - Gráfico de IV para o precipitado formado na linha de amarração 5 para o sistema de $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 298,15 K. (a) Espectro referente ao CuSO_4 ; (b) Espectro referente ao $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$; (c) Espectro referente ao precipitado sem lavar ; (d) Espectro referente ao precipitado lavado com água MiLLi-Q.



Fonte: Do autor.

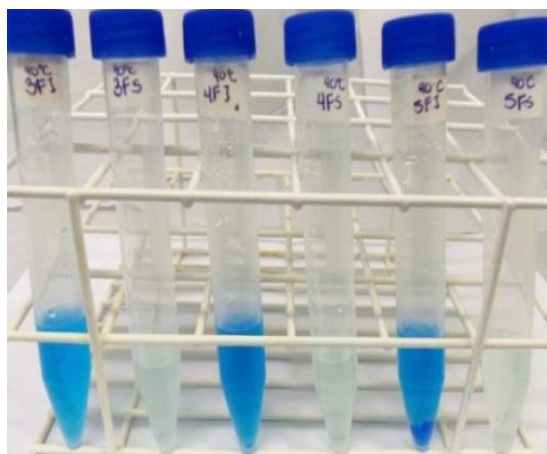
Para o sistema de CuSO_4 na temperatura de 313,15 K, apenas o ponto 5 apresentou uma formação de precipitado acentuada, como observamos pela Figura 16. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de em maiores temperaturas maior a solubilidade do sal sulfato.

Podemos observar que há apenas precipitação do sal no sistema 5, o que nos permite inferir sobre o deslocamento da linha de amarração no diagrama referente a este sistema (Figura 16) representada por (○), assim como para as demais em outras temperaturas.

Figura 15 - (a) Pontos das linhas de amarração 3,4 e 5 do sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 313,15 K; (b) Fases dos pontos coletados.



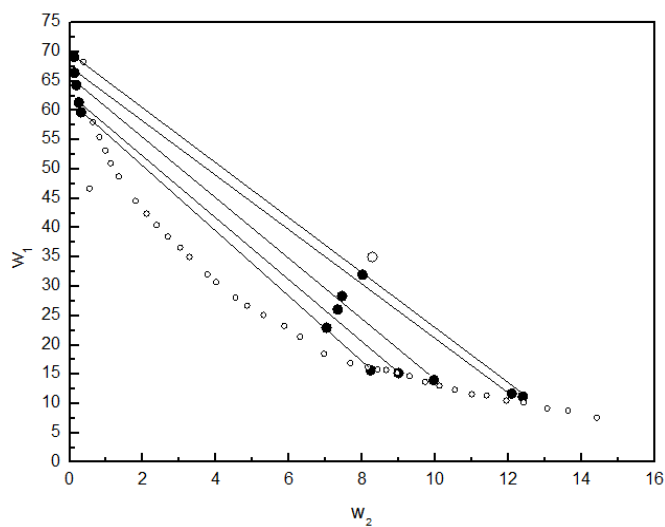
(a)



(b)

Fonte: Do autor.

Figura 16 - Curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido-sólido para o sistema de $\text{CuSO}_4 + [\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 313,15 K. As concentrações foram expressas em porcentagem de fração mássica.



Fonte: Do autor.

5.2.2 Coeficientes Salting-Out

Um estudo da capacidade do sulfato de cobre em induzir a segregação do [Bmim]BF₄ nos SAB obtidos, nas diferentes temperaturas, foi expressa quantitativamente pelo chamado coeficiente salting out (k_2) calculado pela equação de Setschenow (8) descrita no trabalho de Hey e colaboradores (2005), já citada anteriormente. Os dados para este sistema estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear (R^2) para as linhas de amarração para os sistemas [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O são apresentadas em (283,15; 293,15 e 313,15)K.

T/K	$k_2/\text{kg mol}^{-1}$	$k_1/\text{kg mol}^{-1}$	R^2
[Bmim]BF ₄ + ZnSO ₄ + H ₂ O			
283,15	4,0900	1,8200	0,9172
298,15	6,4014	0,5348	0,9894
313,15	3,5326	0,7095	0,9842

Fonte: Do autor.

Pela Tabela 14, verificamos que o sistema de [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O apresenta maior valor de coeficiente salting out (k_2) na temperatura de 298,15 K. Isto pode ser decorrente do fato de que este sistema é o único que apresenta maior precipitação em suas composições.

5.2.3 Correlação do equilíbrio líquido-líquido

A consistência dos dados experimentais dos SAB formados por [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O, foram verificadas através do teste empírico de Othmer-Tobias (1942), como descrito anteriormente pela equação (13) e (14). Os dados obtidos para os modelos estão na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros dos modelos de Othmer-Tobias e Bancroft para os sistemas estudados.

T/K	Othmer-Tobias			Bancroft		
	n_1	k_1	R^2	n_2	k_2	R^2
Sistema: [Bmim]BF ₄ + CuSO ₄ + H ₂ O						
283,15	0,5091	0,1552	0,9784	1,8337	33,4239	0,9695
298,15	1,0121	0,0456	0,9364	0,8135	17,0169	0,9358
313,15	0,8184	0,0959	0,9581	1,0410	13,5141	0,9548

Fonte: Do autor.

Assim como para sistemas formados por [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + H₂O e [Bmim]BF₄ + NiSO₄ + H₂O, os sistemas com sulfato de cobre apresentam coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,9, mostrando que o dados não estão livres de erros sistemáticos multiplicativos e aditivos, mas não apresentam erros aleatórios, mostrando se bem correlacionados.

5.2.4 Ajuste da curva binodal

Para o ajuste dos dados das binodais do sistema [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O, podem ser propostas várias equações empíricas. Todas estas equações comumente utilizadas são expressões não-lineares da fração de massa de Líquido iônico, w_1 , em função da fração de massa do sal, w_2 . Para este sistema assim como para os descritos anteriormente foi utilizado o ajuste dos dados das curvas binodais, a partir da equação de Merchuk (1998), equação (15), que foi utilizada com sucesso.

Assim os dados experimentais das binodais em T = (283,15, 298,15 e 308,15) K foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados e os parâmetros da equação (16) determinados. Os parâmetros de ajuste para esta equação junto com o correspondente desvio padrão para cada temperatura são apresentados na Tabela 16. Os desvios padrão obtidos ($sd < 0,17$) mostram que a equação (16) pode ser utilizada para reproduzir os dados das curvas binodais, e prever com precisão as características da curva binodal para os sistemas estudados em temperaturas onde não há dados experimentais disponíveis.

Tabela 16 - Valores dos parâmetros da equação (15) e (16), para [Bmim]BF₄ + CuSO₄ + H₂O na T= (283,15, 298,15 e 313,15 K.

T/K	[Bmim]BF ₄ + ZnSO ₄ + H ₂ O						
	α_0	α_1	β_0	β_1	γ_0	γ_1	<i>sd</i>
	-0,2819	0,0008	-0,0927	-0,0020	0,8610	-0,0253	
283,15							0,03
298,15							0,34
313,15							0,14
média							0,17

Fonte: Do autor.

Nota: $sd = \left(\sum_{i=1}^N (100w_1^{cal} - 100w_1^{exp})^2 / N \right)^{0,5}$ onde N é o número de pontos nas curvas binodais.

O ajuste das curvas binodais tem grande aplicabilidade para prever novas binodais em temperaturas diferentes das que já foram levantadas.

6 CONCLUSÕES

Os dados experimentais obtidos de SAB de misturas de $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ a $T = (283,15, 298,15 \text{ e } 313,15) \text{ K}$, mostraram que há inversão de fase à $283,15 \text{ K}$ para ambos os sistemas com um aumento concomitante da região bifásica. O processo de separação de fases é exotérmico e a influência da temperatura é um pouco mais elevada para o SAB formado por NiSO_4 . Parâmetros termodinâmicos de hidratação foram usados em conjunto com os dados experimentais de solubilidade de saturação para fazer diversos ajustes que parecem mostrar que a entropia molar de hidratação é a força motriz para o processo de separação. Os parâmetros termodinâmicos de transferência dos componentes entre as fases foram calculadas e os dados indicam que a transferência de material da fase inferior para superior é espontânea e tende a ser mais espontânea como o aumento do CLA. O sentido espontâneo da transferência de material (principalmente das moléculas de água) é da fase rica de LI para a fase rica em sal. A consistência dos dados experimentais das linhas de amarração foi avaliada para a ocorrência de erros aleatórios pelo modelo Othmer-Tobias e Bancroft. A equação de Merchuk foi modificada para incluir o efeito da temperatura usado para ajustar as curvas binodais, se mostrando adequada.

Dados experimentais de SAB foram obtidos para o sistema $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{CuSO}_4$ à $T = (283,15; 298,15 \text{ e } 313,15) \text{ K}$, sendo possível observar uma inversão de fase na temperatura de $283,15 \text{ K}$. A diminuição da temperatura por favorecer a segregação de fases caracteriza o processo como exotérmico. A temperatura exerce forte influência na formação de precipitação sendo que o sistema a $298,15 \text{ K}$ foi o que apresentou maior formação de precipitado. Isto pode estar relacionado ao fato que a $283,15 \text{ K}$ ocorre à inversão de fase, sendo que este processo influencia a não formação do sólido na fase inferior, que nestes sistemas são ricas em líquido iônico, podendo ser justificado pela diferença de densidade entre as fases. Já observamos na temperatura de $313,15 \text{ K}$ a formação de precipitado é menor devido ao fato da

alta temperatura solubilizar as soluções não permitindo a precipitação. A influência do cátion no processo de segregação de fases foi avaliado em termos da equação de Seteschenow que mostrou que o efeito salting out é mais acentuado na temperatura de 298,15 K. Em relação à modelagem foram utilizados, modelos de Othmer-Tobias e Bancroft para correlacionar os dados experimentais e de Merchuk para ajustar as binodais. Observa-se pelos dados obtidos o bom ajuste das binodais e a boa correlação com valores de coeficiente de determinação superiores à 0,9.

REFERÊNCIAS

- ALBERTSSON, P. A. **Partitioning of Cell Particles and Macromolecules**. 3 ed. New York: Wiley, 1986.
- ALMEIDA, M.R. et al. Ionic liquids as additives to enhance the extraction of antioxidants in aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, n. 128, p. 1–10, 2014.
- AMID, M.; MANAPA, M. Y. A.; MUSTAFA, S. Purification of pectinase from mango (*Mangifera indica* L. cv.Chokanan) waste using an aqueous organic phase system: A potential low cost source of the enzyme. **Journal of Chromatography B**, v. 931, p. 17– 22, 2013.
- ALVARENGA, B. G. et al. Phase behaviour at different temperatures of an aqueous two-phase ionic liquid containing ([Bmim]BF₄ + manganese sulfate + water). **J. Chem. Thermodynamics**, n. 61, p. 45–50, 2013.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BARBOSA, A.A. **Obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos bifásicos por PEG, sulfato e água e partição de antocianina do jamelão**. 2013. 79f. Dissertação de mestrado em Engenharia de alimentos - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Bahia, 2013.
- BIEHOU, M. et al. Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system Poly(ethylene glycol) + Cs₂CO₃ + H₂O. **J. Chem. Eng. Data**, n. 50, p. 792-795, 2005.
- BLOMGREN, G. E.; JONES, S. D. In Proceeding of the 7th International Symposium on Molten Salts. **Physical electrochemistry and high temperature materials division**. Hussey, C. v. 90, p. 379, 1990.
- BRIDGES, N.J.; GUROWSKI, K. E.; ROGERS, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). **Green Chem.**, n. 9, p. 177-183, 2007.
- 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**, n.118, p. 209-216, 2013.
- CARNITI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A critical analysis of the Hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibria**, n. 2, p. 39-47, 1978.
- CARVALHO, C. P. et al. Equilibrium data for PEG 4000 + salt + water systems from (278.15 to 318.15) K, **J. Chem. Eng. Data**, n. 52, p. 351-356, 2007.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 1986.

CHEN, Y. et al. Liquid-liquid equilibria of aqueous biphasic systems composed of 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate + sucrose/maltose + water. **Chem. Eng. Data**, n. 55, p. 3612–3616, 2010.

CHUNSIANG, L. et al. Extraction and mechanism investigation of trace roxithromycin in real water samples by use of ionic liquid–salt aqueous two-phase system. **Analytica Chimica Acta**, n. 653, p. 178–183, 2009.

DA 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)**. 2001. 190 f. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

DA SILVA, M. C. H. et al. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Química Nova**, v. 29, n. 6. São Paulo, nov./dez., 2006.

DE SOUZA, R.F. et al. **Eletrochem. Commun**, n.5, p. 728-732, 2003.

DING, X.Q. et al. Design of Functional Guanidinium Ionic Liquid Aqueous Two-Phase Systems for the Efficient Purification of Protein. **Anal. Chim. Acta**, n. 815, p. 22–32, 2014.

DRAYER, S.; SALIM, P.; KRAGL, U. Driving forces of protein partitioning in an ionic liquid-based aqueous two-phase system. **Biochemical Engineering J.**, n.46, p.176–185, 2009.

FERREIRA, J.F. et al. Efeitos da massa molar e do pH sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema bifásico aquoso PEG/fosfatos. **Exacta**. São Paulo, n.7, p. 49-56, 2009.

FREIRE, M.G. et al. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. **Green Chem.**, n. 13, p. 1536–1545, 2011.

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. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 125, p. 6632–6633, 2003.

HAGHTALAB, A. JODA, M. Modification of NRTL-NRF model for computation of liquid-liquid equilibria in aqueous two-phase polymer-salt systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 278, p. 20-26, 2009.

HANG, J. et al. Ionic liquid-salt aqueous two-phase extraction based on salting-out coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of sulfonamides in water and food Anal. **Bioanal. Chem.**, p. 1245-1255, 2013.

HAN, J. et al. Liquid-liquid equilibria of ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + sodium and ammonium citrate aqueous two-phase systems at (298.15, 308.15 and 323.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, n. 55, p. 3749–3754, 2010.

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**, n. 295, p. 98–103, 2010.

HAN, J. et al. (Liquid + liquid) equilibria and extraction capacity of (imidazolium ionic liquids + potassium tartrate) aqueous two-phase systems. **Journal of Molecular Liquids**, n. 193, p. 23–28, 2014.

HAN, J. et al. Ionic liquid-salt aqueous two-phase extraction based on salting-out coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of sulfonamides in water and food. **Anal Chem.**, n. 405, p.1245–1255, 2013.

HAN, X.; ARMSTRONG, D.W. Ionic Liquids in Separations. **Acc. Chem. Res.**, n. 40, p. 1079–1086, 2007.

HE, C. et al. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. **Journal of Chromatography A**, n. 1082, p. 143–149, 2005.

HEY, M. J.; JACKSON, P.; YAN, H. The salting out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly (ethylene glycol). **Polymer**, n. 46, p. 2567-2572, 2005.

JAFELICI, M.J. VARANDA, L.C. O mundo dos coloides. **Química nova na escola**, n.9, 1999.

JIMENEZ, Y. P.; GALLEGUILLOS, H. R. Liquid + liquid equilibrium of (NaNO₃ + PEG 4000 + H₂O) ternary system at different temperature). **J. Chem. Thermodynamics**, n. 43, p. 1573-1558, 2011.

KANT, S. et al. Purification and physicochemical properties of polygalacturonase from *Aspergillus Neger* MTCC 3323. **Protein Expression and Purification**, n. 87, p. 11-16, 1023.

KAUL, A. et al. Kinetics of phase separation for polyethylene glycol–phosphate two-phase systems. **Biotechnol. Bioeng.**, n. 48, p. 246–256, 1995.

KROSSING, I. et al. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. **Journal of the American Chemical Society**, n. 128, p. 13427-13435, 2006.

LEMOS, L. R. et al. M. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, n. 305, p. 19–24, 2011.

LIA, Y. et al. Liquid–liquid equilibria of ionic liquid N-butylpyridinium tetrafluoroborate and disodium hydrogen phosphate/sodium chloride/sodium sulfate/ammonium sulfate aqueous two-phase systems at T = 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, n. 378, p. 44–50, 2014.

LI, C. et al. Phase Behavior for the Aqueous Two-Phase Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Kosmotropic Salts. **J. Chem. Eng. Data**, n. 55, p. 1087–1092, 2010.

LI, C. et al. Phase Behavior for the Aqueous Two-Phase Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Kosmotropic Salts. **J. Chem. Eng. Data**, n. 55, p. 1087–1092, 2010.

LI, Z. et al. Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. **TrAC Trends Anal Chem.**, n. 29, p. 1336-1346, 2010.

LI, Z. et al. (Liquid + liquid) equilibria for (acetate-based ionic liquids + inorganic salts) aqueous two-phase systems. **J. Chem. Thermodyn.**, n. 42, p. 932–937, 2010.

LYKLEMA, J. Colloidal models: A bit of history. **Journal of colloid and interface science**, 2014.

MARCUS, Y. The Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 2. The Enthalpy of Hydration at 298.15 K. **J. Chem. SOC.**, Faraday Trans., n. 83, p. 339-349, 1987.

MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions: Part 5 - Gibbs Free Energy of Hydration at 298,15 K. **Chem. Soc. Faraday Trans**, n. 87, p. 2995-2999, 1991.

MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 6.-The Standard Partial Molar Volumes of Aqueous Ions at 298.15 K, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, n. 8, p. 713-718, 1993.

MARQUES, C.F.C. et al. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and sodium carbonate as enhanced routes for the extraction of tetracycline. **Biotechnol. Progr.**, n. 29, p. 645–654, 2013.

MELLER DA SILVA, L. H.; MEIRELLES, A.J. PEO + potassium phosphate + urea aqueous two-phase systems: Phase equilibrium and protein partitioning. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 2, p. 251-255, 2001.

MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation Studies on phase inversion. **Journal of Chromatography B**, n. 711, p. 285–293, 1998.

MOORE, W.J. **Físico-química**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

NANDINI, K. E.; RASTOGI, N. K. Liquid-Liquid extraction of lipase using aqueous two-phase system. **Food Bioprocess Technology**, v. 4, p. 295-303, 2011.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. **Ind. Eng. Chem.**, n. 34, p. 693-696, 1942.

PATRA, D.; BARAKAT, C. Unique role of ionic liquid [bmim][BF₄] during curcumin-surfactant association and micellization of cationic, anionic and non-ionic surfactant solutions. **Spectrochimica Acta A**, n. 79, p. 1823-1828, 2011.

PINKERT, A. et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chem. Rev.**, n. 109, p. 6712–6728, 2009.

PRADO, C. E. R.; FREITAS, L. C. G. Molecular dynamics simulation of the room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, n. 847, p. 93–100, 2007.

RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de líquidos iônicos imidazólios: interações interiônicas, organização estrutural e efeitos de micro-ambiente**. 2010. 173f. Dissertação de doutorado em Química (Físico-química). Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.

SHAHRIARI, S. et al. Role of the Hofmeister Series in the formation of Ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. **J. Phys. Chem. B**, n. 116, p. 7252-7258, 2012.

SHAO, M. et al. Ionic liquid-based aqueous two-phase system extraction of sulfonamides in milk. **Journal of Chromatography B**, n. 961, p. 5–12, 2014.

SILVÉRIO, S.C. et al. **Fluid Phase Equilib.**, p. 296- 173, 2010.

TABOADA, M. E.; GALLEGULILOS, H. R.; GRABER, T. A. Compositions, densities, conductivities, and refractive indices of potassium Chloride or/and Sodium Chloride + PEG 4000 + water at 298,15 K and liquid-liquid equilibrium of Potassium Chloride or Sodium Chloride + PEG 4000 + water at 333,15 K. **J. Chem. Eng. Data**, n. 50, p. 264-269, 2005.

TAN, L. et al. Solid-liquid phase equilibria of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ternary systems at 298,15 K. **Fluid Phase Equilibria**, n. 388, p. 66-70, 2015.

TAIB, M.M.; AKBAR, M. M.; MURUGESAN, T. Physical and excess properties of ternary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + monoethanolamine + water at temperature from (303.15 to 353.15)K. **Journal of Molecular Liquids**, n.190, p. 23–29, 2014.

TANG, X. et al. The study of phase behavior of aqueous two-phase system containing $[\text{C}_n\text{mim}]\text{BF}_4$ ($n = 2,3,4$) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, n. 383, p. 100-107, 2014.

TORIMOTO, T. et al. New frontiers in materials Science opened by ionic liquids. **Advanced Materials**, v. 22, n. 11, p. 1196-1221, 2010.

TRENTINI, M.M.S. **Purificação de Pectinases produzidas por *Aspergillus niger* ATCC 9642 em sistemas aquosos bifásicos e precipitação por solventes orgânicos**. 2014. 122f. Dissertação de doutorado em Engenharia de alimentos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de alimentos - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI, 2014.

WANG, Y. et al. Extraction of trace acetylpiramycin in real aqueous environments using aqueous two-phase system of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and phosphate. **Central European Journal of Chemistry**, n. 6, p. 1185-1191, 2010.

WANG, Y. et al. Liquid–liquid equilibrium phase behavior of iminazolium-based ionic liquid aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and different electrolytes $ZnSO_4$, $MgSO_4$ and Li_2SO_4 at 298.15 K: Experimental and correlation. **Thermochimica Acta**, n. 557, p. 68–76, 2013.

WANG, Y. et al. Phase behavior for the $[Bmim]BF_4$ aqueous two-phase systems containing ammonium sulfate/sodium carbonate salts at different temperatures: Experimental and correlation. **Thermochimica Acta**, n. 501, p. 112–118, 2010.

WANG, Y. et al. Separation/enrichment of trace tetracycline antibiotics in water by $[Bmim]BF_4+(NH_4)_2SO_4$ aqueous two-phase solvent sublation. **Desalination**, n. 266, p. 114–118, 2011.

WILKES, J.S.; ZAWOROTKO, M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n.13, p. 965-967, 1992.

YANG, P. et al. Electrodeposition of Cu–Li alloy from room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Electrochimica Acta**, n. 88, p. 203–207, 2013.

YIN, G. et al. Phase behavior of aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide + Rb_2CO_3/Cs_2CO_3 + water. **Thermochimica Acta**, n. 566, p. 149–154, 2013.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; ALIYAR, V. A.; Phase diagrams for (liquid+liquid) and (liquid+solid) equilibrium of aqueous two-phase system containing (PVP₃₅₀₀) + sodium sulfite (Na_2SO_3) + water at different temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 72, p. 125–133, 2014.

ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; HAMZEHZADEH, S. Effect of pH on the phase separation in the ternary aqueous system containing the hydrophilic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and the kosmotropic salt potassium citrate at $T = 298.15$ K. **Fluid Phase Equilib.**, n. 304, p. 110–120, 2011.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEHZADEH, S. Phase diagrams for the aqueous two-phase system containing the ionic liquids 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide and Tri-potassium Citrate at $T = (278.15, 298.15, \text{ and } 318.15)$ K. **J. Chem. Eng. Data**, n. 54, p. 833–841, 2009.

ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; NASIRI, S. (Liquid + liquid) and (liquid + solid) equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly ethylene glycol di-methyl ether 2000 and disodium hydrogen phosphate. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 42, p. 1071-1078, 2010.

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**, n. 34, p. 478-486, 2010.

ZAFARINI-MOATTAR, M. T.; NASIRI, S. 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**, n. 34, p. 222-231, 2010.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SADEGHI, R. Phase behavior of aqueous two-phase PEG + NaOH system at different temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, n. 49, p. 297–300, 2004.

ZAKRZEWSKA, M.E.; BOGEL-EŁUKASIK, R. The ionic liquid mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural - a promising biomass-derived building block. **Chem. Rev.**, n.111, p. 397- 417, 2011.

ZAZLAVSKY, B. Y. **Aqueous two-phase partitioning**. 1 ed. New York: Marcel Decker, 1995.

ZHANG, X. et al. (Solid + liquid) phase equilibrium for the ternary system (NaCl + NaH₂PO₄ + H₂O) at T= (298.15 and 313.15) K and atmospheric pressure. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 77, p. 107-111, 2014.

ZHANG, J. et al. Mutual coexistence curve measurement of aqueous biphasic systems composed of [Bmim][BF₄] and glycine, l-serine, and l-proline, respectively. **J. Chem. Eng. Data**, n. 52, p. 2488–2490, 2007.