

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL – MG

**Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistema Aquoso Bifásico Formado
por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + Água em Diferentes Temperaturas**

MICHELE DORCÍLIA DE OLIVEIRA SILVA

Alfenas/MG

2019

MICHELE DORCÍLIA DE OLIVEIRA SILVA

**Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistema Aquoso Bifásico Formado
por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + Água em Diferentes Temperaturas**

Dissertação de mestrado apresentada como parte dos requisitos do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG para obtenção do título de Mestre em Química.

Área: Físico-Química.

Orientador: Dr. Luciano Sindra Virtuoso

Alfenas/MG
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Silva, Michele Dorcília de Oliveira.
S586e Equilíbrio líquido-líquido em sistema aquoso bifásico formado por
[Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água em diferentes temperaturas. -- Alfenas/MG,
2019.
66f. : il. --
Orientador: Luciano Sindra Virtuoso.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de
Alfenas, 2019.
Bibliografia.

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

CDD-541

Ficha Catalográfica elaborada por Fátima dos Reis Goiatá
Bibliotecária-Documentalista CRB-6/425

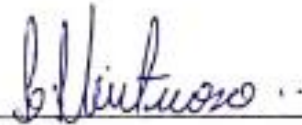
MICHELE DORCÍLIA DE OLIVEIRA SILVA

“Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistema Aquoso Bifásico Formado por [Bmim] BF₄+MgSO₄+ Água em Diferentes Temperaturas.”

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 Químico.

Aprovado em: 31/07/2019

Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso -
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Marcus Vinícius Cangussu Cardoso
- UFOP-MG

Assinatura: 

Dr. Éderson D'Martin Costa - UNIFAL-MG

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha vida, por me permitir realizar este sonho e por guiar meus passos.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

Ao Professor e orientador Luciano, pelos ensinamentos, pela excelente orientação, conselhos, pelas inúmeras ajuda e paciência durante minha trajetória no mestrado e por ter contribuído muito para o meu crescimento. Qualquer palavra de agradecimento ainda é pouco por toda a ajuda e orientação. Grande exemplo de pessoa e de cientista.

Aos meus amigos colegas de trabalhos do Grupo de Pesquisa em Química de Colóides, pelo companheirismo e por terem me acolhido tão bem quando entrei no grupo: Cristina Mazzeu, Lucas Rosa, Pedro Bonifácio, Marcello Cavalcanti, Ellen Raphael e Ana Paula Alves. Em especial eu agradeço a Cinthia Aguiar que se tornou minha grande amiga de laboratório, de boas conversas, de momentos ruins e bons, a quem eu devo muito por sempre estar ao meu lado em Alfenas.

Aos meus pais José Félix e Antônia Beatriz e aos meus irmãos Mailson, Daniele e Letícia por sempre estarem comigo, pelos incentivos nos estudos e por toda ajuda e amor.

Aos meus amigos que fiz aqui em Alfenas, em especial às minhas duas amigas: Camila Tavares e Taináh Martins. Camila pela grande amiga que és, por sempre me ouvir, por me compreender e pelos momentos de alegrias que vivemos e à Taináh que é uma grande amiga de graduação, de mestrado e minha melhor companheira de república a quem devo muito pela amizade e por dividir no mestrado a casa, os dias felizes e difíceis, pelo olhar lindo sobre a ciência e por todos os bons momentos que vivemos.

Aos meus amigos de longa data em especial Luís Gustavo Almeida, Gustavo Mata, Kerlei Ribeiro e Camila Castro por toda a amizade e companheirismo que deixa a vida mais leve e por saber que sempre estarão comigo.

Aos professores do instituto de Química, pelos inúmeros ensinamentos.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados pela mistura do líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]BF₄) + sulfato de magnésio (MgSO₄) + água nas temperaturas de 278,15; 288,15; 298,15; 308,15 e 318,15 K. O efeito da composição de mistura, da temperatura e do cátion no comportamento de fase foram avaliados neste trabalho. Foi observado experimentalmente que em temperaturas mais baixas o processo de separação das fases nesses SABs é favorecido, característico de um processo exotérmico e, ainda, que a diminuição da temperatura leva à ocorrência de inversão de fases nesses sistemas. Outro aspecto avaliado foi a extensão da troca dos pares iônicos nos diversos equilíbrios de fases avaliados em diferentes composições de mistura e de temperatura. As análises quantitativas das espécies envolvidas no equilíbrio líquido-líquido em cada fase mostraram que não ocorrem trocas significativas dos pares iônicos originais. A capacidade do sulfato de magnésio e do cátion magnésio em induzir o processo de separação de fases também foi avaliado em termos do efeito *salting out* comparados com o comportamento de outros SABs similares formados por sais sulfatos contendo diferentes cátions.

Palavras chaves: Equilíbrio líquido-líquido. Sistemas aquosos bifásicos. Líquidos iônicos. [Bmim]BF₄. MgSO₄ e Diagramas de fases.

ABSTRACT

The aim of the present work was to obtain and characterize aqueous two-phase systems (ATPSs) formed by the mixture of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF₄) + magnesium sulfate (MgSO₄) + water at 278.15; 288.15; 298.15; 308.15 and 318.15 K. The effect of the mixture composition, temperature and cation on the phase behaviour were evaluated in this work. It was observed experimentally that at lower temperatures the process of separation of the phases in these ATPSs is favoured, characteristic of an exothermic process and also that the decrease of temperature leads to the occurrence of phase inversion in these systems. Another aspect evaluated was the extent of the exchange of the ionic pairs in the various phase equilibria evaluated at different mixture compositions and temperature. The quantitative analyzes of the species involved in the liquid-liquid equilibrium in each phase showed that no significant changes of the original ionic pairs occur. The ability of magnesium sulfate and magnesium cation to induce the phase separation compared to the behaviour of other similar ATPSs formed by sulfate salts containing different cations.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium. Aqueous two-phase system. Ionic liquids. [Bmim]BF₄. MgSO₄ e Phase diagrams.

LISTA DE FIGURA

Figura 1-	Estrutura química da molécula de água.....	16
Figura 2-	Apresentação esquemática da forma geral de uma Função de Distribuição Radial (FDR) para água líquida.....	20
Figura 3-	Diagrama de fase da água.....	21
Figura 4-	Estrutura e nomes de cátions e ânions mais comuns formadores de líquidos iônicos.....	23
Figura 5-	Diferentes representações da estrutura tridimensional do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF ₄).....	24
Figura 6-	Representação de um diagrama de fases em coordenadas (a) triangulares e (b) retangulares.....	31
Figura 7-	Efeito da composição e da temperatura no comportamento de fases de SABs formados por misturas de [Bmim]BF ₄ (1) + MgSO ₄ (2) + H ₂ O (3)	47
Figura 8-	Diagrama de fase para a mistura de [Bmim]BF ₄ (1) + MgSO ₄ (2) + H ₂ O (3) à 298,15 K. Em destaque é apresentado o equilíbrio líquido-líquido e na forma esquemática uma das questões centrais do presente trabalho	49
Figura 9-	Eletroneutralidade nas fases superiores e inferiores em função da CLA para os SABs formados por [Bmim]BF ₄ + MgSO ₄ + H ₂ O em diferentes temperaturas. A linha contínua e a linha tracejada representam o comportamento observado para as fases superior e inferior, respectivamente.....	51
Figura 10-	Representação esquemática do papel da água na formação e estabilização de pares iônicos provenientes de sal sulfato de cátion bivalente em meio aquoso.....	52

Figura 11- Variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência dos constituintes ($\Delta_{tr}G_{m,i}^o$) e total ($\Delta_{tr}G_m^o$) em função da CLA dos SABs formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água nas temperaturas de 278,15 à 318,15 K..... 55

Figura 12- Comparação das curvas binodais para diferentes cátions para SABs formados por [Bmim]BF₄ + sal sulfato + H₂O à 298.15 K..... 57

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1- Os valores experimentais de energias livres de Gibbs, entalpia, entropia e volume molar parcial de hidratação para alguns cátions..... 25
- Tabela 2- Dados do equilíbrio líquido-líquido para os SABs formados por [Bmim]BF₄ (1) + MgSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas de (278,15 à 318,15) K expressos como porcentagem da fração mássica e pressão atmosférica ($\approx 94 \text{ kPa}$).^a..... 44
- Tabela 3- Dados das curvas binodais para misturas de [Bmim]BF₄ (1) + MgSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas de (278,15 à 318,15) K expressos em porcentagem de fração mássica..... 45
- Tabela 4- Razão de distribuição(D_i) e variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência dos constituintes ($\Delta_{tr}G_{m,i}^o$) e total ($\Delta_{tr}G_m^o$) relacionado ao equilíbrio estabelecido entre as fases dos SABs formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água nas temperaturas de 278,15 à 318,15 K e pressão atmosférica ($\approx 94 \text{ kPa}$)..... 54
- Tabela 5- Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear (R^2) para as linhas de amarração para os SAB formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O em (283,15; 298,15 e 313,15) K..... 58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SAB	Sistema Aquosos Bifásicos
[Bmim]BF ₄	1-butil-3-metilimidazólico tetrafluoroborato
CLA	Comprimento da linha de amarração
D_i	Razão de distribuição de um componente
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLS	Equilíbrio Líquido-Líquido-Sólido
FDR	Função de distribuição radial
ILA	Inclinação da Linha de Amarração
K_p	Coefficiente de partição
K_s	Coefficiente de <i>salting out</i>
LI	Líquido Iônico
MgSO ₄	Sulfato de magnésio
LA	Linha de Amarração
SABLI	Sistema aquoso bifásico formado por líquido iônico
$100w_i$	Porcentagem da fração mássica do componente 'i'
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis do inglês <i>Volatily Organic Compounds</i>
$\Delta_{sol}G$	Energia livre de Gibbs da solução
$\Delta_{hid}G$	Variação da energia livre de Gibbs de hidratação
$\Delta_{hid}H$	Variação da entalpia de hidratação
$\Delta_{tr}S$	Variação da entropia de hidratação
V_{hid}	Volume parcial molar de hidratação
$\Delta_{tr}G^o$	Variação da energia livre de Gibbs de transferência padrão
ΔG	Variação da energia de Gibbs

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	A estrutura da água líquida.....	16
2.2	Líquidos iônicos, sais e eletrólitos em solução.....	22
2.3	Aspectos gerais sobre termodinâmica de mistura.....	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1	Sistema aquoso bifásico.....	28
3.2	Diagramas de fases.....	30
3.3	Aspectos termodinâmicos dos SABs.....	32
3.4	Sistemas Aquosos Bifásicos baseados em líquidos iônicos.....	35
4	OBJETIVOS.....	38
4.1	Objetivos Gerais.....	38
4.2	Objetivos Específicos.....	38
5	METODOLOGIA.....	39
5.1	Materiais.....	39
5.2	Obtenção das curvas binodais.....	39
5.3	Estudo do Equilíbrio Líquido- Líquido.....	40
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
6.1	Diagrama de fase e o equilíbrio líquido- líquido.....	42
6.2	Equilíbrio iônico entre as fases.....	49
6.3	Termodinâmica da transferência de matéria entre as fases.....	52
6.4	Efeito do cátion.....	56
7	CONCLUSÃO.....	60
8	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Processos de extração, purificação e pré-concentração de materiais em fase líquida são muito utilizados nas indústrias e em empresas com distintos objetivos e em diferentes escalas. Nesse sentido, muito esforço em pesquisa tem sido empregado no desenvolvimento de métodos que permitam a obtenção de substâncias de interesse comercial ou ainda, que possam ser usados para o tratamento de resíduos industriais e urbanos.¹ A movimentação financeira desse setor é enorme e, embora não tenham dados na literatura que permitam avaliar com exatidão de qual montante é essa movimentação, não é difícil perceber que trata-se de valores na ordem (ou superior) de centenas de bilhões de dólares/ano já que diversas indústrias empregam, corriqueiramente, em uma ou mais de uma etapa de seus processos metodologias baseadas em separação em fase líquida para a extração, purificação e/ou pré-concentração de diferentes tipos de matérias primas. Nesse sentido, pode-se facilmente encontrar aplicações desse tipo de processos no tratamento de resíduos em efluentes industriais e urbanos,² na indústria química,³ de alimentos,⁴ farmacêutica,⁵ de cosmético,⁶ de petróleo,⁷ de mineração,⁸ dentre outros.

Numa perspectiva global, a enorme utilização de solventes extratores nos diferentes setores empresariais (industriais ou não), muitos deles tóxicos e inflamáveis, chamaram a atenção de cientistas e empreendedores no mundo todo para os problemas ambientais relacionados ao uso desses processos.⁹ Nesse contexto, na década de 1980 nos Estados Unidos, surgiu uma área de pesquisa na Engenharia Química, chamada de Química Verde (*Green Chemistry*), preocupada em reduzir os impactos ambientais dos processos industriais, entre eles, aqueles envolvendo o uso de solventes danosos ao meio ambiente. As pesquisas neste campo buscam o desenvolvimento de novas metodologias que possam substituir aquelas mais tradicionais e que impactam fortemente o meio ambiente e/ou oferecem elevado risco à saúde humana. O desafio aqui é enorme, pois, não basta apenas que a nova metodologia seja menos agressiva, ela também deve ser passível de ampliação de escala e apresentar viabilidade economicamente sob o ponto de vista industrial¹⁰.

Particularmente, ainda no contexto da Química Verde, uma das questões atuais que preocupam a comunidade científica e impulsionam pesquisas na área, envolve a busca por novos solventes e métodos que possam substituir parcialmente ou totalmente o uso de solventes orgânicos voláteis (VOCs-do inglês, *Volatily Organic Compounds*) nos processos industriais, devido ao enorme risco que incorporam na segurança do processo ou ainda, por gerarem resíduos perigosos e de difícil tratamento¹¹. Então, os chamados “Solventes verdes” têm sido pesquisados na tentativa de serem usados como substituintes aos solventes orgânicos

convencionais. Os solventes relatados incluem o uso de solventes puros ou em combinações binárias ou ternárias como água, misturas de água + polímeros, água + surfactantes, fluidos supercríticos (H₂O e CO₂), hidrocarbonetos perfluorados e líquidos iônicos, além de diferentes combinações desses materiais¹¹. De forma específica, a obtenção de sistemas bifásicos a partir da combinação de soluções aquosas de componentes de mais baixa toxicidade do que os tradicionais solventes orgânicos, tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa no mundo inteiro. Isto porque a presença de duas fases em equilíbrio prove ambientes distintos para os quais um material impuro pode particionar preferencialmente para uma fase enquanto as impurezas concentram-se na outra fase. Essas misturas são denominadas Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) e têm sido frequentemente avaliadas, na perspectiva da Química Verde, para serem usadas em processos de extração¹².

Desde a sua descoberta,¹³ os diferentes tipos de SABs tem representado uma boa alternativa para extração e purificação de analitos diversos com o potencial de substituir sistemas bifásicos tradicionais do tipo orgânico/aquoso¹⁴. SABs podem ser facilmente preparados misturando-se soluções aquosas de certos componentes químicos (tipicamente polímeros, ou polímeros + sal, ou ainda, líquido iônico + sal, entre diversas outras combinações possíveis) que, sob determinadas faixas de concentração e temperatura, dividem-se em duas fases com propriedades físico-químicas distintas¹⁵.

As vantagens do uso de SABs estão relacionados a sua comprovada eficiência de separação de analitos como relatados nos estudos de partição de biomoléculas em que são obtidos elevados percentuais de recuperação¹⁴. As duas fases dos SABs, proveem para o soluto, um ambiente ameno que, em especial para biomoléculas susceptíveis a perda de atividade, possibilita a recuperação desses materiais com manutenção de sua atividade biológica¹⁶. Além disso, outros aspectos tornam os SABs muito atrativos, podendo-se destacar a simplicidade na sua montagem, sendo necessário poucas operações unitárias (mistura dos componentes e separação de fases), possibilidade de ampliação de escala, baixo custo de maquinários para implementação desses processos em escala industrial, possibilidade de recuperação e reuso dos componentes formadores (o que diminui custos no processo),¹⁷ segurança e minimização de resíduos tóxicos relacionados ao método o que os torna sistemas de interesse da Química Verde¹⁸.

Embora seja grande a produção de pesquisa relacionada ao estudo do comportamento de fases e de possíveis aplicações de SABs, sua implementação em escala industrial ainda é bastante limitada. Durante as últimas décadas, foram documentados alguns estudos voltados para a atenção de aplicar os SABs em escala industrial que abordam a reciclagem e custos de insumos químicos relacionados ao processo¹⁹. Esses estudos mostram que as aplicações em

grande escala são limitadas por fatores como: limitações no controle rigoroso do comportamento de fases relacionado ao equilíbrio líquido-líquido nos SABs por falta de compreensão da fenomenologia envolvida devido à influência de diversos fatores, baixa seletividade desses sistemas na recuperação de analitos específicos e custos operacionais do processo, pois alguns componentes formadores de SABs ainda possuem valores que inviabilizam o processo¹⁹. Por exemplo, na partição de proteínas muitos fatores influenciam o comportamento de partição e por isso precisam ser rigorosamente controlados, como: composição das fases, características dos componentes formadores, temperatura, tamanho da molécula, pH, tensão interfacial, entre outros²⁰.

Em pequena escala, os SABs têm sido largamente usados na separação, concentração e purificação de pequenas moléculas,^{21,22,23} íons,²⁴ e principalmente, de biomateriais como proteínas,^{25,26} enzimas,²⁷ células e organelas celulares,²⁸ microrganismos²⁹ entre outros.

Nos últimos 17 anos novos SABs baseados em líquidos iônicos (LIs) tem impulsionado novas frentes de pesquisa na área. Devido as propriedades vantajosas dos líquidos iônicos como baixa volatilidade, não inflamabilidade em condições ambientais, elevada estabilidade térmica e química, além de atuarem como solventes para uma grande quantidade de analitos, eles são considerados solventes verdes. A natureza iônica dos LIs permite que os SABs formados a partir deles apresentem fases com características bem distintas daquelas dos tradicionais SABs, em especial, aqueles formados por combinação de 2 polímeros, ou ainda polímeros + substâncias moleculares (álcoois, carboidratos, aminoácidos etc)³⁰. SABs baseados em LIs apresentam também capacidade em adaptar as polaridades das fases e então sua seletividade para um determinado molécula.

Ainda, de acordo com a literatura, os sistemas aquosos bifásicos baseados em líquidos iônicos (SABLI) têm sido aplicados com sucesso em diversos processos de extração e purificação de drogas, proteínas e antibióticos³¹⁻³⁴.

Na literatura, são mostrados dois tipos de combinações com LI hidrofílicos que levam à formação de SABs: líquido iônico + sal inorgânico ou orgânico + água e ainda líquido iônico + polímero + água. No primeiro, ocorre um equilíbrio iônico juntamente com o equilíbrio líquido-líquido estabelecido com possibilidade de troca entre os pares iônicos originais através das fases. No segundo caso, a presença do polímero, que é uma molécula muito grande em comparação com os demais componentes formadores, e dos eletrólitos formados pela dissociação do sal, contribuem para a complexidade do sistema. Para os dois tipos de SABs citados ainda são escassos e limitados os modelos que descrevem o comportamento de fase envolvido, o que destaca a importância de mais pesquisas envolvendo SABLIs³⁵.

Em particular várias questões se encontram em aberto nesta área de investigação a destacar: Como os componentes iônicos afetam a estrutura do solvente em cada fase?; “Como a ação local na estrutura do solvente pode levar ao fenômeno de separação de fases?”; “Sob o ponto de vista macroscópico, quais as forças motrizes que direcionam a formação dos SABLIs?”; “Como o comportamento macroscópico, observado experimentalmente, correlaciona-se com os arranjos nos microestados desses sistemas?

Entre 2010 e 2013 a literatura mostrou que vários SABs baseados nos LI 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ($[Bmim]BF_4$) + sal Kosmotrópico fosfato trissódico (Na_3PO_4), Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4), cloreto de sódio ($NaCl$),³⁶ citrato de trissódico ($Na_3C_6H_5O_7$), tartarato de sódio ($Na_2C_4H_4O_6$), ($NaC_2H_3O_2$),³⁷ Citrato de amônio ($(NH_4)_3C_6H_5O_7$),³⁸ Sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$),³⁹ sulfato de manganês ($MnSO_4$),⁴⁰ sulfato de zinco ($ZnSO_4$), sulfato de magnésio ($MgSO_4$), sulfato de Lítio ($LiSO_4$)⁴¹ estão sendo relatados quanto ao comportamento de fases. Embora nos trabalhos citados não fica claro o particular interesse no uso do $[Bmim]BF_4$ para produzir novos SABLIs atribui-se à esse interesse um conjunto de fatores como: o fato de ser um LI hidrofílico com boa estabilidade térmica e química, boa capacidade de gerar SABLIs com uma grande quantidade de sais inorgânicos e orgânicos e talvez, em destaque, por apresentar um custo mais baixo em relação à outros LIs. De fato, todas essas características têm levado à um grande número de aplicações desse LI seja para produzir novos SABLIs, como os citados anteriormente, seja em aplicações para partição de solutos⁴². Também é preciso destacar que embora exista um significativo número de trabalhos publicados para SAB baseados em $[Bmim]BF_4$ + sais, esses estudos, em geral, tem sido limitados à uma única temperatura (ou no máximo, em 3 temperaturas) e desconhece-se trabalhos que correlacionam de forma mais ampla os diversos aspectos dos comportamentos de fases até então publicados. Por exemplo, recentemente foi relatada a formação de um SAB baseado em líquido iônico envolvendo o sal $MgSO_4$, contudo o diagrama de fase apresentado foi limitado à uma única temperatura, 298,15 K, e muito pouco foi explorado sobre o equilíbrio líquido-líquido envolvido nesse SABL⁴². Em nosso grupo de pesquisa (Grupo de pesquisa em Química de coloides da UNIFAL-MG) temos, sistematicamente, conduzidos estudos do equilíbrio de fases envolvidos na mistura de diferentes sais sulfato com $[Bmim]BF_4$ em meio aquoso. Nesse sentido já foram recentemente publicados trabalhos envolvendo os sais de: $MnSO_4$ ⁴⁰ $ZnSO_4$, $NiSO_4$ ⁴¹ e $CuSO_4$ ⁴³. Em todos esses trabalhos foram avaliados o comportamento de fases e as condições em que se estabelece o equilíbrio líquido-líquido sob uma ampla faixa de temperatura (pelo menos 3 diferentes temperaturas) e ainda, nos SABs envolvendo os cátions Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , uma rigorosa avaliação do equilíbrio iônico entre as fases foi conduzida. Dentro desta perspectiva, o presente

trabalho, propõe ampliar o estudo do comportamento de fases relacionados ao sal de sulfato de magnésio com o LI [Bmim]BF₄, em ampla faixa de temperaturas. A proposta também envolve avaliar a extensão da troca iônica entre os pares iônicos originais dos componentes formadores do SABL, além de correlacionar de forma mais ampla a influência dos diferentes cátions bivalentes no processo de separação de fases. Aqui deve-se destacar que, embora o relato sobre o SABL formado por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O, não seja inédito, a proposta de investigação conduzida no presente trabalho vai bem além dos tradicionais trabalhos publicados na área, possibilitando entender de forma mais rigorosa o complexo equilíbrio de fases envolvidos nesses SABs.

Finalmente, na expectativa de apresentar da melhor forma os resultados desta pesquisa, o texto da presente dissertação de mestrado foi estruturado em algumas seções. Primeiramente, na presente seção, uma breve introdução sobre o assunto foi abordada com o propósito de colocar em perspectiva o contexto geral de impacto do trabalho, bem como apresentar os objetivos gerais e justificar a presente investigação conectada à linha de pesquisa em desenvolvimento no Grupo de Pesquisa em Química de Coloides envolvendo a temática de Sistemas Aquosos Bifásicos. Na seção seguinte, uma breve fundamentação teórica é apresentada. Aspectos centrais sobre a complexidade do componente principal dos SABs, a água, é explorado tanto na perspectiva de substância pura quanto como solvente em misturas. A seção também explora alguns aspectos dos outros componentes de interesse no presente trabalho e termina com a apresentação de alguns aspectos mais gerais sobre termodinâmica de mistura. Na sequência, uma revisão bibliográfica sobre o tema é apresentada onde destaca-se a evolução histórica da linha de pesquisa envolvendo SABs. Aspectos mais específicos sobre a interpretação de diagramas de fase e da termodinâmica aplicada a misturas heterogêneas (SABs) também são exploradas nesta seção. A revisão bibliográfica avança no sentido de colocar em destaque o atual estado das pesquisas relacionadas aos SABLs em especial àqueles formados por [Bmim]BF₄. Nas seções seguintes, os objetivos, metodologia e resultados e discussões sobre o trabalho específico de investigação conduzido sobre o equilíbrio líquido-líquido envolvido nos SABs formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O sob diferentes temperaturas é apresentado. Na parte final do texto ainda são apresentadas as referências bibliográficas estudadas que deram suporte ao desenvolvimento de todo o trabalho bem como alguns outros resultados colocados como anexo.

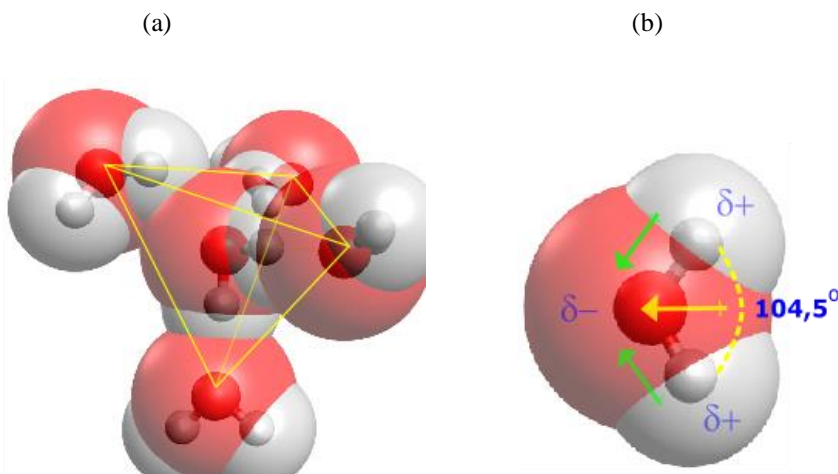
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção alguns fundamentos considerados centrais para a compreensão do trabalho de pesquisa desenvolvido são apresentados de forma breve. O interesse aqui é destacar algumas características físico-químicas dos componentes puros e de suas misturas de forma a destacar e reconhecer a inerente complexidade do presente trabalho.

2.1 A estrutura da água líquida

A água é um composto químico formado por dois átomos de hidrogênio e por um átomo de oxigênio sendo sua molécula muito pequena apresentando um diâmetro médio de van der Waals (aproximação de esfera rígida) de aproximadamente de 282 pm. Por conta da natureza dos elementos químicos presentes nesta molécula, ocorre deslocalização eletrônica em sua estrutura química devido à diferença de eletronegatividade entre oxigênio e o hidrogênio, o que gera regiões com distinta distribuição. O comprimento médio da ligação O-H é de 0,957 Å e os dois pares de elétrons não ligantes sobre átomo de oxigênio, com hibridização sp^3 , forçam as ligações covalentes na tríade H-O-H formarem um ângulo de aproximadamente $104,5^{o44}$. Uma representação da molécula de água com destaque para algumas propriedades importantes desta molécula é apresentada na Figura 1.

Figura 1- Estrutura química da molécula de água



Fonte: JUNQUEIRA (2019, P.25)⁴⁵

Nota: (a) Ligações de hidrogênio tetraedricamente dirigidas ao redor de uma molécula de água central. A ligação de hidrogênio é direcional e cooperativa, ou seja, uma vez que uma molécula de água faz uma ligação de hidrogênio o dímero formado fica ainda mais propício a receber uma nova ligação

(b) Molécula de água em destaque. O oxigênio, mais eletronegativo que os átomos de hidrogênio,

apresenta uma densidade de carga negativa enquanto que os hidrogênios apresentam carga positiva. Dois pares de elétrons não ligantes sobre o átomo de oxigênio forçam a molécula assumir um ângulo de 104,5°. As setas em verde representam os momentos dipolares das ligações OH e o momento dipolar total está representado pela seta em amarelo. Por essas características, a molécula de água apresenta um caráter anfótero, ou seja, age tanto como receptor quanto um doador de hidrogênio.

A geometria molecular da água apresenta elevada polaridade com momento dipolar elétrico permanente de $6,187 \times 10^{-30}$ C.m ou 1,85 D (unidades de debye), no qual é o vetor resultante dos dois momentos de dipolo das ligações O–H em ângulo. Na água líquida o momento dipolar mesmo é de 2,45 D a 83°C. A energia da ligação de hidrogênio típica é da ordem de 20 kJ mol^{-1} , ou seja, bem menor que a energia relacionada à ligação covalente do grupamento O–H da molécula que é de cerca de 450 kJ mol^{-1} a 25°C. O elevado valor da energia da ligação de hidrogênio, quando comparada com às de outras interações intermoleculares mais fracas, faz com que a água seja um líquido mais estruturado que o de outras substâncias que não apresentam esse tipo de interação no estado líquido⁴⁴.

De forma geral as interações intermoleculares apresentam caráter tanto atrativo quanto repulsivo e tem um papel importante tanto nos arranjos que as moléculas estabelecem no microestado quanto no macroestado do sistema tendo influência significativa nas propriedades termodinâmicas de líquidos, sólidos e gases. Também são essas forças que são responsáveis pelo desvio do comportamento dos gases, sólidos e mais efetivamente nos líquidos em relação aos respectivos estados de referência⁴⁶. Ao se referir às interações intermoleculares é comum apresentá-las em termos dos conceitos de energia potencial, ou de força, em função da distância e orientação entre as moléculas. A ação das forças atuando entre moléculas tem sua origem no contato não reativo e guardam forte dependência com o inverso da distância de separação entre as moléculas interagentes na forma $\frac{1}{r^n}$, ou seja, as interações serão mais fortes para pequenas distâncias de separação entre as moléculas e para menores valores do expoente n . É comum agruparem as interações intermoleculares em termos de interações de curto alcance, ou seja, aquelas que atuam a pequenas distâncias de separação intermolecular, e interações de longo alcance, que atuam a grandes distâncias de separação intermolecular. Outras denominações como interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligações de hidrogênio entre outras também são frequentemente utilizadas para classificação das interações intermoleculares⁴⁶.

Particularmente, as interações dipolo-dipolo entre as moléculas de água são de natureza eletrostática e recebem a denominação de ligação de hidrogênio. De modo geral as propriedades da água, álcoois, ácidos orgânicos, aminas e as macromoléculas biológicas (proteínas, DNA e RNA) estão relacionadas com a formação dessas ligações de hidrogênio. As forças intermoleculares aumentam em força da seguinte forma: dispersão < dipolo-dipolo < ligações de hidrogênio. E por estarem relacionadas as propriedades de grande parte dos solventes, o

estudo do efeito de solventes em processos em solução tem sido pesquisado desde o século XIX⁴⁷.

A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa que ocorre entre o átomo de hidrogênio de uma molécula que tem X-H no qual X é mais eletronegativo que H e um átomo ou um grupo de átomos. As ligações de hidrogênio mais comuns são as que apresenta os átomos mais eletronegativos como N, O, F e Cl e que estão presentes na estrutura acima como X e/ou Y. Assim, a força de uma ligação de hidrogênio num sistema X—H...Y pode depender tanto da acidez do doador quanto da basicidade do acceptor de prótons e também da hibridação desses átomos e outras combinações de átomos. Então, pode gerar diferentes tipos de ligações de hidrogênio que são muito importantes na determinação das conformações de compostos orgânicos e de estruturas biológicas. Na água líquida, as ligações de hidrogênio tendem a ser cooperativas e cada molécula de água pode ligar, em geral, com até outras quatro moléculas próximas. De acordo com a literatura, esse potencial da ligação de hidrogênio na água líquida gera um acoplamento intermolecular extenso e caracteriza o movimento de longo alcance para além do que é observado em outros líquidos⁴⁷.

A água líquida forma uma rede de ligações de hidrogênio quase tetraédrica e flexível e também tem a característica de ser dinâmica, ou seja, as ligações são formadas ou quebradas em uma escala de tempo de picosegundos. Além disso, as simulações mostram que depois da formação de uma primeira ligação de hidrogênio, a distribuição de carga dentro do par de moléculas é alterada de forma que a molécula receptora de hidrogênio se torna potencialmente um doador de hidrogênio, assim é comprovado o caráter cooperativo das ligações de hidrogênio. De forma geral, essas simulações mostram que a molécula de água forma uma segunda ligação de hidrogênio ainda mais forte devido à existência da primeira⁴⁸.

A compreensão sobre a intrincada rede de interações intermoleculares que ocorre na água líquida constitui ainda um enorme desafio para os cientistas que buscam compreender os aspectos da dinâmica desse sistema através de cálculos computacionais usando modelos de dinâmica molecular ou ainda, sob perspectiva experimental, através de medidas espectroscópicas e de técnicas de espalhamento. O interesse é compreender como a dinâmica das moléculas nesta rede de interação determina as propriedades macroscópicas da água e suas características como solvente. Além disso, a compreensão dos fenômenos envolvidos na rede de interações da água líquida pode ter papel determinante na compreensão de outros problemas importantes como os relacionados à determinação da estrutura tridimensional de proteínas e de outras estruturas biológicas com profundo impacto nas áreas de biologia, bioquímica e ciências da saúde⁴⁹.

Atualmente muito do que se sabe da estrutura local da água está relacionado às informações obtidas para a estrutura do gelo I_h (gelo hexagonal), que é a forma mais estável e estudada da água sólida em condições normais de temperatura e pressão. A partir dessa referência infere-se, por exemplo, que a água líquida apresenta um número igual de ligações doadoras e aceitadoras e que a coordenação tetraédrica simétrica é, em grande parte, preservada no líquido, sendo que cada molécula apresenta em média 3,5 ligações de hidrogênio, ou seja, interage amplamente com seus vizinhos próximos. A rede de ligações de hidrogênio, tetraedricamente orientada na água líquida, sofre alterações com o aumento da energia térmica do sistema. O ganho de energia cinética pelas moléculas de água compromete a ordem de longo alcance e gera uma série de defeitos causando algumas das conhecidas propriedades anômalas da água, como é o caso da maior densidade da fase líquida em comparação com a sólida no intervalo de temperatura entre 0 e 4°C em pressões próximas à ambiente. Assim, as características únicas da molécula de água e suas interações fazem com que a estrutura local da água líquida ainda seja um desafio científico atual, uma vez que não foi possível desenvolver um modelo simples que permite compreender o seu comportamento e recuperar adequadamente as propriedades do macroestado⁴⁹.

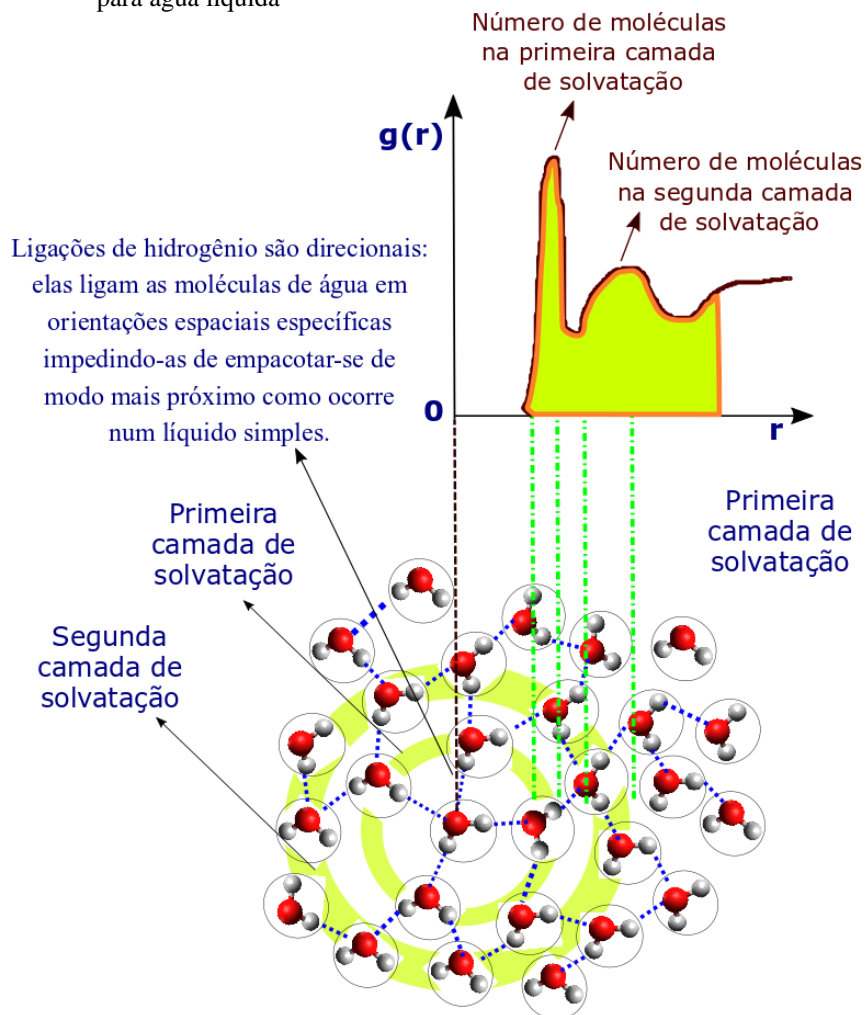
Entre os diversos estudos realizados na busca de alcançar uma compreensão mais apurada sobre a estrutura local da água líquida destacam-se os métodos de espalhamento de raios-X e de nêutrons que permitem o estudo de propriedades estáticas e dinâmicas desses sistemas através da obtenção da chamada função de distribuição radial (FDR). A FDR permite avaliar as alterações na densidade líquida $\rho(r)$ em torno de uma partícula tomada como referência central ($r = 0$). Obter informações sobre a estrutura de um líquido, ou seja, entender como se dá a distribuição de moléculas em torno de uma molécula central em termos das distâncias e ângulos que se estabelecem entre elas, é muito desafiador por conta da pequena escala de tempo em que os eventos ocorrem na fase líquida⁴⁹.

Como já discutido a estrutura local da água líquida e a sua complexidade tem relação com as forças intermoleculares, principalmente a ligação de hidrogênio. Dados de FDR para a água líquida mostra que as moléculas não ficam, tão próximas quando comparado as moléculas de um líquido simples. A FDR para a água líquida mostra que as moléculas de água são separadas pelas ligações de hidrogênio que impõe restrições geométricas nas posições. Pelo fato das ligações de hidrogênio serem direcionais, orientações espaciais específicas são requeridas, o que impede as moléculas da água ficarem mais próximas como ocorre num líquido simples⁴⁹. A consequência imediata dessa intrincada e complexa rede de interações é que a água é um líquido altamente estruturado que apresenta uma série de propriedades anômalas, muitas delas ainda não muito bem compreendidas⁵⁰. A Figura 2 apresenta um esboço qualitativo sobre

a FDR para a água líquida em conexão com o microestado do sistema onde pode-se visualizar, esquematicamente, as esferas de solvatação a partir de uma molécula central.

Em termos do macroestado grande parte do que sabemos sobre o comportamento da água está representado no diagrama de fase como o mostrado na Figura 3 que correlaciona várias situações de controle de temperatura e pressão em que a substância água coexisti em diferentes estados de agregação. O diagrama de fases da água é particularmente diferente de outras substâncias com massas molares similares mesmo em situações de pressões e temperatura ambiente. O estado sólido da água, por exemplo, apresenta um variado grau de polimorfismo tornando bem complexo o diagrama⁵².

Figura 2- Apresentação esquemática da forma geral de uma Função de Distribuição Radial (FDR) para água líquida

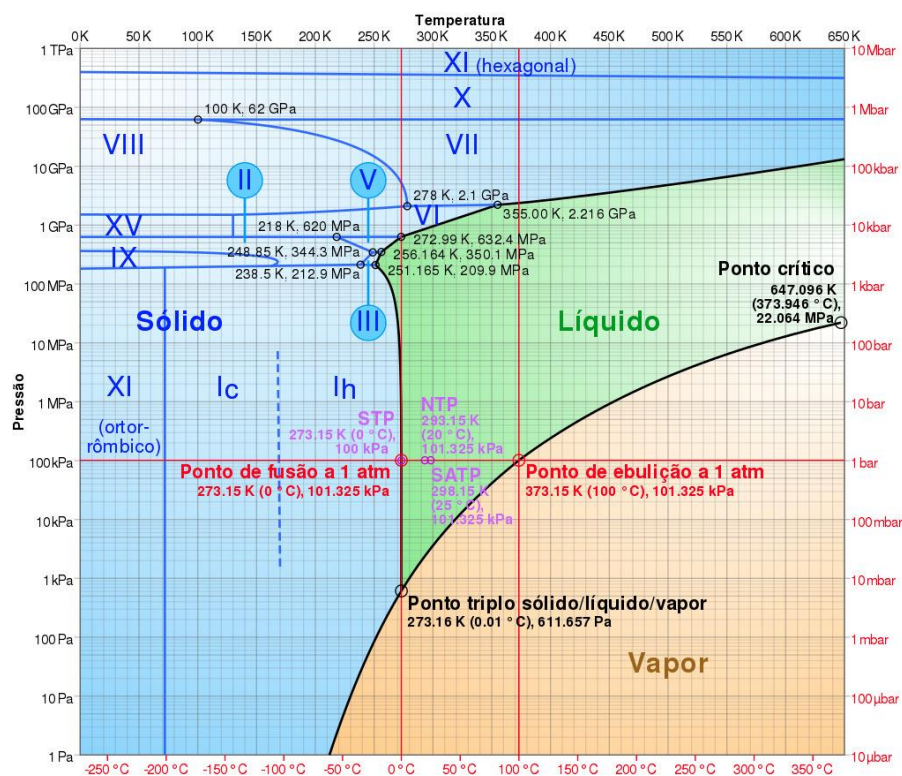


Fonte: BONIFÁCIO (2019, P. 26)⁵¹

Nota: O átomo de oxigênio hibridizado sp^3 : geometria de coordenação tetraédrica. Devida à existência de grau de liberdade translacional no líquido, os 4 sítios de ligação de hidrogênio não são necessariamente ocupados. A estimativa é de 3,5 ligações de hidrogênio entre vizinhos mais próximos para moléculas de água à temperatura ambiente.

Pelo contexto do presente trabalho, vale destacar a região compreendida entre o chamado ponto triplo da água e o ponto crítico, pois é a região que compreende a existência da fase líquida. No limite inferior, o ponto triplo representa uma condição específica de temperatura, 0,01 °C, e pressão, 611,73 Pa, na qual 3 fases (sólida, líquida e gasosa) da água coexistem em equilíbrio. Já no limite superior, o ponto crítico delimita a existência da fase líquida na condição de temperatura de 373,9 °C e pressão de 22,063 Mpa, a partir da qual a água apenas existe como um fluido supercrítico⁵². As diversas curvas de equilíbrio que podem ser visualizadas no diagrama da água apresentado na Figura 3 estabelecem distintas situações de equilíbrio que se estabelecem no sistema em função, numa perspectiva do microestado, das competições entre o domínio das energias potenciais e cinéticas do sistema.

Figura 3- Diagrama de fase da água



Fonte Adaptado de SANZ, E., VEGA, C. (2004, P.25)⁵³

Uma maneira indireta de inferir sobre as disputas energéticas desses dois domínios energéticos (potencial e cinético) é avaliando a chamada regra de Trouton. Esta regra, baseada na observação experimental, associa o valor de cerca de 85 J.mol⁻¹K⁻¹ para a variação de entropia de vaporização padrão, relacionado à transição de fase líquido-vapor, da maioria dos líquidos. De fato, esse valor que a maioria dos líquidos apresentam é bastante diferente do observado para a transição líquido-vapor para a água pura que é de 109,1 J.mol⁻¹K⁻¹. O valor de energia por unidade de temperatura extra associado à esse processo é atribuído a energia

requerida para quebrar a extensa rede de ligações de hidrogênio presentes no microestado desse sistema⁵⁴. Portanto, fica evidente através desse exemplo de que as propriedades macroscópicas observadas para a substância água sofre forte influência do modo como a energia total do sistema se distribui nos componentes potenciais (em especial as interações intermoleculares) e cinéticos^{55,56}.

Por fim, destaca-se que, uma vez que a água é o componente comum e de maior densidade numérica à todos os diferentes tipos de SABs, a compreensão do comportamento de fases envolvendo SABLIs passa em alguma extensão pela compreensão sobre as propriedades particulares da água como substância e de como diferentes componentes como líquidos iônicos e sais, afetam o comportamento desse solvente e são afetados por ele. Isso possibilita colocar em perspectiva a complexidade inerente à presente área de investigação científica.

2.2 Líquidos iônicos, sais e eletrólitos em solução

Líquidos iônicos (LIs) são sais líquidos a temperaturas abaixo do ponto de ebulição da água e são eletrólitos formados pela combinação de cátion e um ânion. Os sistemas formados com a presença dos LIs vêm sendo de grande interesse no estudo de extração e partição. Os LIs apresentam alta capacidade de solubilizar tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos, bem como baixa pressão de vapor, baixo ponto de fusão, baixa inflamabilidade, alta estabilidade química e reciclabilidade. Possuem também a capacidade de solvatação e viscosidade variável⁵⁷. Assim, essas propriedades vantajosas, têm possibilitado o emprego de LIs em substituição aos compostos orgânicos e/ou solventes orgânicos voláteis (do inglês VOCs – *Volatile Organic Compounds*)⁵⁸.

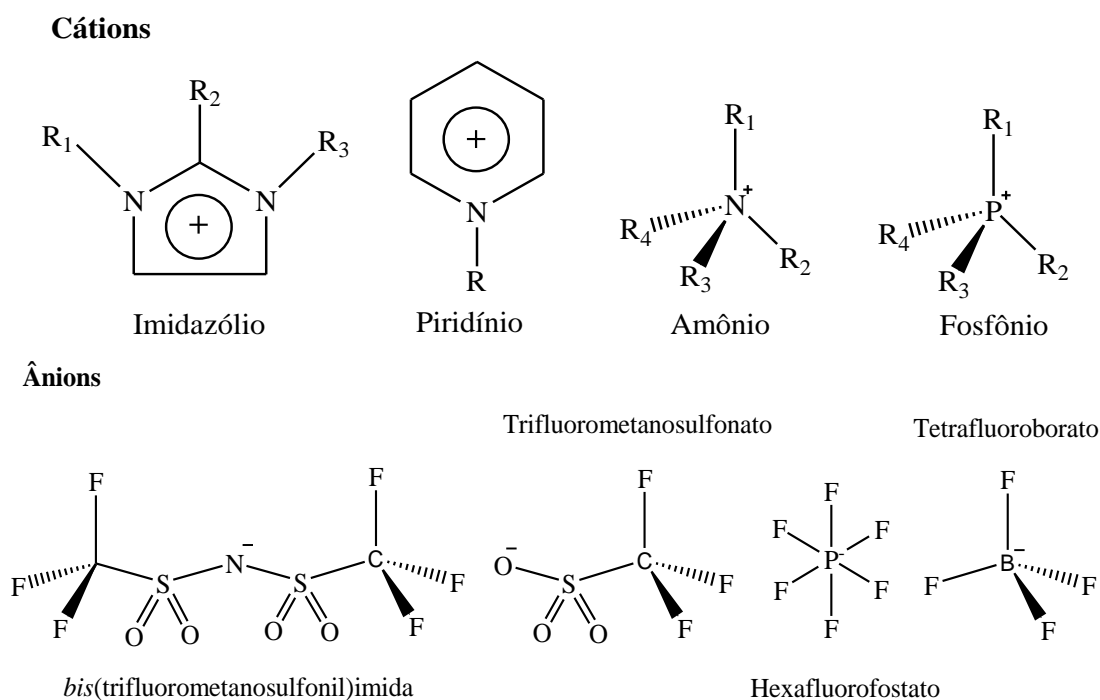
A constituição dos líquidos iônicos contém átomos de carbono e um átomo de nitrogênio que têm carga positiva (imidazólio ou piridínio) pelo qual o cátion orgânico é contrabalançado por um ânion orgânico ou inorgânico. Os ânions inorgânicos podem ser Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , que tornam os LI miscíveis em água (hidrofílicos). E os ânions orgânicos podem ser $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI⁻ ou TF₂N⁻) são imiscíveis em água (hidrofóbicos)⁵⁹. É a polarizabilidade do ânion do LI que define a miscibilidade com a água e outros solventes. Assim, ânions menos polarizáveis tem menor solubilidade com a água, ocasionando o processo que leva à separação de fases e então sendo de interesse em processos de extração, separação ou pré-concentração de analitos⁶⁰.

Outro fator que afeta esse comportamento de miscibilidade, em que podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis é o comprimento da cadeia alquila presente no núcleo catiônico e a natureza do ânion⁶⁰. Os LI que apresentam em sua estrutura cátions 1,3-dialquil-imidazólio são os mais estudados por apresentarem grandes variações físico-químicas em função do ânion

e por ser um bom solvente para uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo ser facilmente recicláveis. Assim, líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio são os mais estudados em SABs e vêm mostrando potencial como técnica de extração para compostos incluindo proteínas, aminoácidos e antibióticos⁶¹. Na Figura 4 são apresentadas estruturas e a respectiva nomenclatura de alguns cátions e ânions mais comuns formadores de líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos podem ser considerados solventes polares quando comparados a álcoois de cadeia curta, ficando entre a água e solvente orgânicos clorados, dependendo da composição de seus íons. Os LIs polares, formados por cátion imidazólico contendo cadeias alquílicas menores que seis carbonos, são hidrofílicos, ou seja, são miscíveis em água. Assim, o aumento da cadeia alquílica do cátion diminui a polaridade do LI e sua solubilidade em água⁶³. Estes compostos se caracterizam por apresentar uma variação da energia de Gibbs de solvatação negativa, uma vez que são compostos de grandes cátions orgânicos (cátion com um grupo central inorgânico ligado a longas cadeias carbônicas) e ânions pouco coordenantes e/ou pouco flexíveis o que leva a uma combinação de baixa energia reticular com uma elevada entropia. Tais fatores termodinâmicos explicam a dificuldade para cristalizar, o baixo ponto de fusão e leva a formação de líquidos. Dessa forma, o estado líquido é termodinamicamente favorável mesmo em baixas temperaturas⁶⁴.

Figura 4- Estrutura e nomes de cátions e ânions mais comuns formadores de líquidos iônicos



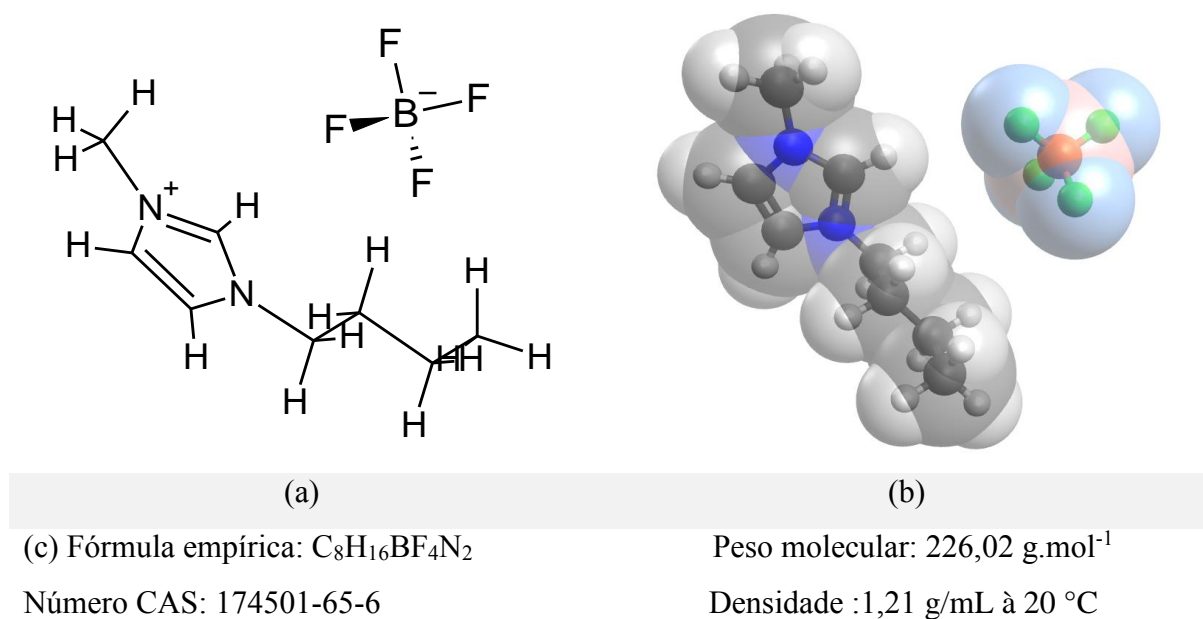
Outros ânions: Cl⁻, Br⁻, I⁻

Fonte: Adaptado de RODRIGUES. (2010, P.52)⁶²

Um desafio presente na utilização dos LI em grande escala na indústria é o seu alto custo de produção. Dessa forma, parte das pesquisas envolvendo esses compostos discutem maneiras de recuperá-lo após o emprego em uma etapa de extração de forma a reutilizá-lo repetidas vezes, diminuindo assim o custo do processo⁶⁵. Os LI já foram recuperados com sucesso utilizando a centrifugação⁶⁶, filtração por membrana⁶⁷, e separação de fases pela adição de eletrólito seguido por decantação ou evaporação^{68,69}. Portanto, deve-se notar que a comunidade científica tem envidado esforços para possibilitar a recuperação e reutilização dos LIs para que custos relacionados ao seu emprego em processos de separação sejam reduzidos⁶⁵.

As características dos LI apresentadas até aqui impulsionaram a utilização dos LIs em sistemas aquosos bifásicos (SABs), os quais os mais comuns são formados por misturas aquosas de líquidos iônicos hidrofílicos e sais inorgânicos ou orgânicos. No presente trabalho o líquido iônico utilizado é o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄) e sua estrutura é apresentada na Figura 5.

Figura 5- Diferentes representações da estrutura tridimensional do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄)



Fonte: Do autor

Legenda: (a) Representação tridimensional em perspectiva; (b) representação tridimensional do tipo esferas-bastonetes + modelo de espaço preenchido. (c) Dados do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄).

Embora, *a priori*, possa-se denominar como líquido iônico qualquer composto que apresente uma estrutura cristalina iônica-covalente e se apresente em uma fase líquida (fundida), o termo é consensualmente usado no meio científico apenas para designar compostos iônicos que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C, como anteriormente mencionado. Portanto, sais fundidos referem-se a compostos iônicos de elevado ponto de fusão e viscosidade

que, nesta situação, formam um meio altamente corrosivo e não devem ser confundidos com os chamados líquidos iônicos. Embora, nesta breve fundamentação que interessa o presente trabalho, não interessa o comportamento de sais sob condições de elevadas temperaturas. Portanto, pode-se aqui definir sais, de acordo com a visão clássica, como compostos iônicos formados por cátions e ânions em que, na temperatura ambiente, encontram-se no estado físico sólido e são bons condutores de eletricidade. Esses íons de cargas elétricas opostas estão ligados por meio de forças eletrostáticas muito intensas.

De forma ainda mais direcionada para o escopo do presente trabalho, interessa o comportamento relacionado ao comportamento dos sais em solução, em especial os sais sulfato. Em sua grande maioria, os sais de sulfatos possuem grande capacidade em promover a separação de fase tanto na presença de polímeros ou líquidos iônicos e então têm sido utilizados com frequência para formar SABs. É importante destacar que a escolha do sal a ser utilizado influencia diretamente no processo de separação, concentração e purificação⁴¹.

A capacidade dos sulfatos em induzir a separação de fases está correlacionada com a chamada série de Hofmeister, a qual é baseada em um *rank* que classifica os íons quanto à sua capacidade de causar o chamado efeito de *salting-out*. De modo similar e mais recente, diversos parâmetros de hidratação tem sido utilizados para estabelecer uma escala de capacidade de íons para induzir a separação de fases⁷⁰. Nesse sentido, valores de energia livre de Gibbs de hidratação, $\Delta_{hid}G^{o70}$, variação da entalpia de hidratação, $\Delta_{hid}H^{o71}$, de variação da entropia de hidratação, $\Delta_{hid}S^o$ e volume molar parcial de hidratação de íons, \bar{V}_l^{72} tem sido utilizados. A vantagem é que a correlação dos parâmetros termodinâmicos de hidratação (mistura binária) com informações experimentais das misturas sob condições que levam à formação de SABs permite inferir sobre os aspectos termodinâmicos que dominam e, portanto, direcionam o processo de separação de fases. Na tabela 1 são apresentados alguns parâmetros termodinâmicos de hidratação para cátions que são de interesse para o presente trabalho.

Tabela 1-Os valores experimentais de energias livres de Gibbs, entalpia, entropia e volume molar parcial de hidratação para alguns cátions mono e bivalentes

Cátion	$\Delta_{\text{hyd}}G^0/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}H^0/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}S^0/\text{kJ.mol}^{-1}$ 1	$V_m^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
Li^+	-475	-531	-188	-6.4
Na^+	-365	-416	-171	-6.7
NH_4^+	-285	-329	-148	-12.4
Mg^{2+}	-1830	-1949	-399	-32.2
Mn^{2+}	-1760	-1874	-382	-28.7
Ni^{2+}	-1980	-2119	-466	-35.0
Zn^{2+}	-1955	-2070	-386	-32.6

Fonte: MARCUS^{70,71,72}

No contexto dos SABs que possui a água, os LIs e sais inorgânicos presentes no sistema, o processo de hidratação de íons, as moléculas de água envolve o cátion ou ânion na superfície da rede cristalina o que faz um ambiente de menor energia, ocasionando o aumento da entropia e por consequência um maior número de configurações para o íon em fase líquida do que para a fase com a rede cristalina. Numa solução aquosa que contém elevadas concentrações de eletrólitos, ocorre a competição entre os diferentes íons pelas moléculas de água. Assim, ocasiona uma redução do número total de moléculas de água envolvidas na camada de hidratação dos íons, forçando os íons formarem diferentes tipos de configurações de pares iônicos. Esses pares iônicos podem ser pares iônicos de contato, pares iônicos partilhados com solvente e pares iônicos separados por solvente⁵¹.

No contexto dos sistemas aquosos bifásicos baseado em sais como no caso com os LIs e sais, é muito usado as palavras kosmótopos e caótopos que estão relacionadas com a capacidade dos diferentes íons (cátions e/ou ânions) em induzir o processo de separação de fases e foi proposta por Hofmeister. Os íons mais kosmotrópicos induzem a desidratação dos compostos mais caotrópicos e, com isso, causando o processo de separação de fases. No entanto, os estudos sobre esse processo de hidratação de cátions e ânions com esses termos, discutem que esses íons não afetam a estrutura da água ao longo de várias camadas de hidratação e por isso há dúvidas sobre o efeito dos íons em perturbar as esferas de hidratação⁵¹.

2.3 Aspectos gerais sobre termodinâmica de mistura

Para poder compreender os SABs como técnica de separação, têm sido aplicadas para descrever os equilíbrios líquido-líquido que ocorrem nesses sistemas equações empíricas e

físicas e modelos. As equações de Othmer-Tobias⁷³, a equação de Bancroft⁷⁴, e a equação virial osmótica por Edmond e Ogston⁷⁵, são alguns das equações utilizadas.

As equações de Othmer-Tobias e de Bancroft realizam uma correlação teórica dos dados experimentais de equilíbrio (linha de amarração) através de expressões paramétricas dependentes de dois parâmetros ajustáveis por SAB. Essas duas equações permitem compreender o equilíbrio líquido- líquido em outras linhas de amarração que não foram determinadas experimentalmente. O modelo do virial osmótico correlaciona três parâmetros de ajuste, relacionados as interações entre pares dos componentes presentes numa fase, para cada sistema sob uma dada condição de controle de composição e temperatura. No entanto, sabe-se que os modelos baseados no coeficiente de atividade são os mais utilizados para estudar o comportamento de misturas⁷⁶.

Os modelos podem ser do tipo que leva em conta as interações de curto alcance (NRTL, NRTL estendido, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC), de longo alcance (Debye – Hueckel, Pitzer – Debye – Hueckel) e combinatórias (Flory – Huggins). Ao longo das aplicações em sistemas desses modelos pode-se perceber que são encontrados problemas como o grande número de parâmetros de ajustes. Também não levam em conta as interações associativas presentes nas soluções aquosas. Outra questão é que a maioria desses modelos de coeficiente de atividade aplica parâmetros de interação específicos de sal, o que gera grande número de parâmetros necessários para sistemas de modelagem que contenham sais com íons idênticos⁷⁷.

Assim, como esses modelos apresentam algumas falhas em descrever o comportamento dessas misturas de SABs, para a abordagem das misturas com SABLII envolvendo líquido iônico + sal inorgânico + água pode ser obtida através da aplicação dos fundamentos da clássica termodinâmica de misturas que utiliza de dados das propriedades macroscópicas encontradas no laboratório⁵¹. A termodinâmica de misturas para os SABs se encontrará ao longo da revisão bibliográfica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

3.1 Sistema aquoso bifásico

Sistemas aquosos bifásicos (SABs) são formados por misturas ternárias ou pseudo-ternárias as quais as espécies químicas presentes quando misturadas em determinadas faixas de concentração e temperatura dividem-se em duas fases com composições diferentes. Essas espécies podem ser dois polímeros, dois sais, um polímero e um sal, e mais recentemente estudado, um sal com um líquido iônico⁷⁸.

Historicamente, o primeiro relato sobre a obtenção de um SAB foi realizado no final do século XIX, em torno do ano de 1866, por Martinus Willem Beijerinck⁷⁹, um microbiólogo e botânico holandês também considerado o pai da virologia. Em seu relato ele informou de forma passageira que soluções aquosas de gelatina e agar ou gelatina e amido solúvel, quando misturadas sob uma dada faixa de temperatura e concentração, primeiro se tornavam turvas e, depois de algum tempo em repouso, se separavam em duas fases aquosas, sendo a fase mais densa enriquecida em agar (ou amido) e a fase superior em gelatina, e que a água era o componente majoritário em ambas as fases. A descoberta de Beijerinck não advinha de uma questão científica direcionada, ou seja, ele não tinha interesse em obter sistemas bifásicos ou realizar um estudo sistemático sobre o comportamento de soluções, apenas procurava preparar meios de cultura. Por achar o fenômeno digno de nota apenas relatou o fato observado. Tal relato chamou a atenção de F. W. Ostwald⁸⁰ ganhador do prêmio Nobel de Química de 1909, e de seu aluno R.H. Hertel que estudaram de forma sistemática a formação de SABs a partir de diferentes fontes de amido (arroz, milho, entre outros). Esse estudo permitiu entender que pequenas variações nas interações intermoleculares causam essas diferenças sobre as composições das fases em equilíbrio.

Assim, foi no ano de 1947 que Dobry e Boyer Kawenoki⁸¹ estudaram fenômeno de separação de fase em sistemas contendo macromoléculas que foi o estudo da miscibilidade de pares de polímeros solúveis em água ou em solventes orgânicos, misturando 38 tipos de polímeros com 9 solventes diferentes. Apenas 4 dos 38 tipos de polímeros não produziram fases

e concluíram então que a incompatibilidade entre polímeros era um fenômeno geral e interessante.

No ano de 1984 Bamberg, Geoffrey e Seaman⁸² estudaram SAB formados por PEG e Dextrana e encontraram uma relação exponencial entre a tensão interfacial e a diferença de composição entre as duas fases, pelo comprimento da linha de amarração – CLA. Essa constatação foi relevante porque regiões interfaciais com baixo valor de tensão interfacial é uma propriedade termodinâmica importante associada aos SABs, e que lhes dá uma vantagem significativa, por possibilitar a transferência das biopartículas pela interface com um risco mínimo de ocorrerem alterações estruturais nas proteínas, células e membranas particionadas.

Em 1958 foi o ano em que Per-Åke Albertsson⁸³ observou que quando uma proteína é introduzida em um sistema aquoso bifásico, esta biomolécula é distribuída desigualmente entre essas duas fases e com seus trabalhos é que a linha de pesquisa em SAB envolvendo estudos de caracterização e aplicação.

Depois de anos, foi em 2003 que Gutowski, Broker, Willauer⁸⁴ descobriram que em contato com soluções aquosas de alguns sais inorgânicos, como, por exemplo, K_3PO_4 , as soluções aquosas de líquidos iônicos à base de imidazólio podem formar SAB. Desde então, estudos frente a esses sistemas, composto por líquidos iônicos e sais, vem mostrando ser interessantes na partição/purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células.

Os estudos com Sistema aquosos bifásicos (SAB) vieram então da busca de novos métodos de extração e purificação de materiais biológicos, uma vez que as técnicas mais utilizadas são cromatografia, o processo de extração líquido-líquido, eletroforese e destilação. Essas técnicas muitas das vezes apresentam um elevado custo, alta complexidade de execução e utilizam solventes e materiais tóxicos⁸⁵. Dessa forma, os SABs ganharam notoriedade por causa das suas vantagens como o componente majoritário ser a água, por apresentar menos impacto para o meio ambiente, utilizando solventes dentro da perspectiva da química verde, e também por ser uma técnica de baixo custo e de fácil aumento de escala. Assim, os SABs oferecem uma metodologia que pode representar uma das etapas de purificação e extração de biomolécula capaz de fornecer alto rendimento de recuperação. No entanto, o comportamento de partição e separação envolvendo os SABs ainda são bastantes complexos e de difícil de prever, fazendo assim necessário mais estudos sobre o comportamento dos SABs e o processo de partição. A separação é devido o particionamento seletivo dos produtos entre as duas fases e depende das propriedades do sistema⁸⁶.

A formação dos SAB acontece misturando em água dois polímeros imiscíveis um polímero e um sal, um sal com um líquido iônico ou a combinação de dois sais diferentes que em condições determinadas de temperatura e pressão sob controle apresentam

incompatibilidades de mistura, resultando em duas fases imiscíveis. Para ocorrer o processo de separação de fase fatores como o tipo de substâncias utilizadas no sistema, a massa molar, a composição iônica, as temperaturas são levados em consideração. Dessa forma, as explicações e compreensão de como os SABs se formam ainda não são claras e nem bem estabelecidas⁷⁸.

Em relação aos diversos componentes que podem formar SABs, as características de SAB formados por polímero + polímero, polímero + sal e LI + sal em água são bastantes diferentes⁸⁷. Em sistema formado por polímero + polímero formam grandes moléculas e por causa da exclusão estérica, os polímeros começam a separar entre duas fases diferentes. Nesse caso, a separação de fase em mistura de polímeros se dá devido à elevada massa molecular dos polímeros de maior hidrofobicidade combinada com as interações entre suas cadeias⁸⁸.

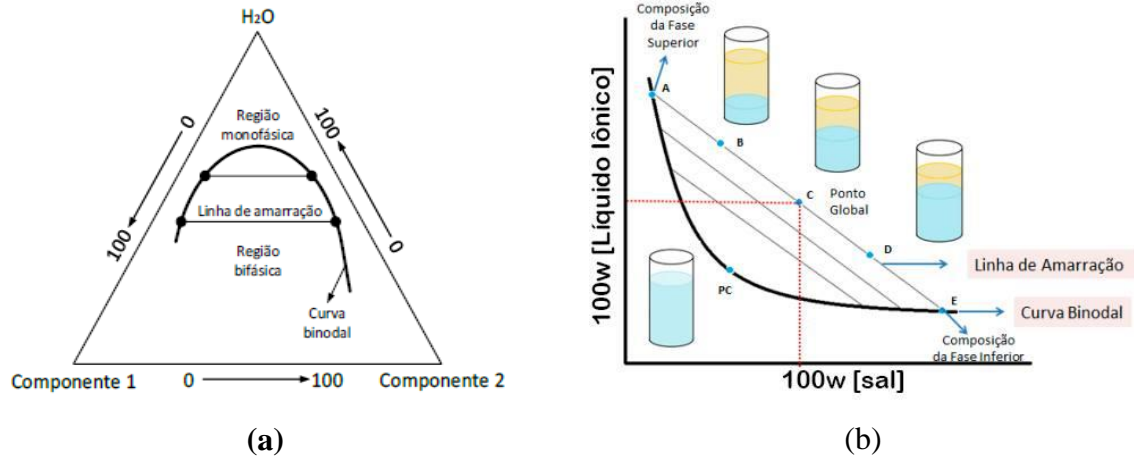
A escolha do sal a ser utilizado na formação do SAB tem influência direta na capacidade de separação, concentração e purificação. É interessante estudar os sais de sulfatos uma vez que eles têm sido relatados na literatura sendo utilizados em processos de extração e partição, para que assim obtenha uma compreensão melhor sobre o comportamento desses sais em SABs e estudos mostram que estes ânions possuem boa capacidade em indução de separação de fase em sistemas formados por sais sulfatos e líquidos iônicos⁴¹.

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 sistema⁸⁹.

3.2 Diagramas de fases

Para a utilização de SAB é necessário o conhecimento do comportamento das fases nos sistemas. Em uma temperatura e pressão fixa, os dados de equilíbrio são representados em diagramas de equilíbrio⁸⁹. A composição dos constituintes do sistema, presentes em certas concentrações, na qual ocorre a separação das fases, são representadas pelos diagramas de fase, como mostra na Figura 6.

Figura 6- Representação de um diagrama de fases em coordenadas (a) triangulares e (b) retangulares



Fonte: (a) Poliana Machado (2016, P.25) ⁸⁵

Fonte: (b) Adaptado de Cristina Junqueira (2014, P.17) ⁹⁰

No eixo das abscissas e das ordenadas, estão representados os componentes presentes em maior quantidade nas fases inferior e superior. A quantidade de água é calculada por diferença. A curva que divide a região em duas fases é chamada de curva binodal ou curva de equilíbrio. Qualquer ponto sobre a linha binodal fornecerá fases nas quais as regiões são de composição de mistura homogênea (abaixo) e a região heterogênea (acima). Nesse sentido, o ponto C representa a composição global de um SAB⁹¹.

É fornecida também, a linha de amarração (usualmente referido como TL, do inglês *tie line*), que são retas que ligam os pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio. No eixo das abscissas está representado a composição do componente 1 e no eixo das ordenadas as concentrações do componente 2, ambos dados em porcentagem m/m. As propriedades termodinâmicas intensivas estão ao longo das linhas de amarração e os pontos globais B, C e D dão origem a fases superiores e inferiores com mesma composição. No entanto, as propriedades extensivas, como a massa e o volume das fases, não são conservadas, ao longo das linhas de amarração, implicando no fato de poder manipular o tamanho das fases, o que possibilita a pré-concentração de um analito à ser particionado e estudado. Assim, o comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro que permite avaliar e correlacionar mudanças no comportamento das propriedades termodinâmicas intensivas das fases do sistema como função da diferença entre a composição de mistura presentes nas fases⁹².

Através do conhecimento das concentrações das fases podem ser calculados dois parâmetros importantes para os estudos de SABs e processos de partição que são o comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação da linha de amarração (ILA), calculadas pelas equações 1 e 2. A CLA é determinada considerando, simplesmente a relação pitagórica para o triângulo retângulo, sendo calculado por:

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

À Medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases e quanto maior for esta diferença melhor será para ocorrer o processo de partição, isso por causa das diferentes interações com os componentes das fases. Já a ILA é uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade físico-química, como, por exemplo, a temperatura e a massa molar. Ou seja, a ILA calcula a capacidade dos componentes em separar as fases, sendo que uma maior inclinação representa a maior capacidade do sal em segregar as fases, e então precisa de menores concentrações deste componente para formar um SAB⁹². Está representada pela equação 2.

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

Onde w_i^{sup} , w_i^{inf} representam a composição em fração mássica dos componentes 1 e 2 nas fases superiores e inferiores, respectivamente.

Outra particularidade de um diagrama de fases é o ponto crítico (Pc). O ponto crítico é aquele no qual as propriedades físico-químicas (composição e volume, dentre outras) das duas fases são teoricamente iguais. Quanto mais a composição do sistema se aproxima do ponto crítico, menor é a diferença entre as fases. Sendo menor a diferença entre as fases, no ponto crítico, o estado termodinâmico é pouco estável, assim, pequenas alterações na composição dos sistemas provocam mudanças que podem levar o sistema de uma para duas fases e vice-versa⁹¹.

As fases são regiões que possuem propriedades termodinâmicas diferentes como densidade, índice de refração, pressão, temperatura e composição. A interface separa as fases e é a região onde as propriedades termodinâmicas (composição, densidade, volume molar, entalpia molar, etc.), de cada fase possuem valores diferentes. O componente predominante em cada fase pode variar de acordo com o tipo de SAB preparado⁹¹.

3.3 Aspectos Termodinâmicos dos SABs

Os principais aspectos que influenciam o equilíbrio termodinâmico entre as fases em um SAB são a natureza do LI ou do sal, temperatura e composição do sistema. Quando o sistema permanece homogêneo com o aumento da temperatura, diz-se que a separação de fase é um processo exotérmico, pois a elevação na temperatura estabiliza a fase e não permite o processo de separação de fase. Ao contrário, se o processo de separação de fase for induzido pelo aumento de temperatura, o processo é dito endotérmico⁹². Processos de dissolução de componentes que ocorrem com respectiva liberação ou absorção de energia podem afetar

drasticamente o comportamento de fases. Nesse sentido, quando na aplicação dos SABs em processos de partição de um dado soluto é importante atentar para que a quantidade de material a ser particionado não afete as propriedades de equilíbrio de fases do SAB. Processos exoérgicos ou endoérgicos ocorrem com a distribuição do soluto entre as fases afetando o modo como os componentes se dispersam no SAB bem como as interações entre esses componentes, de forma que, quanto maior for a quantidade de soluto adicionado maiores serão as perturbações provocadas no comportamento de fases do sistema bifásico¹⁴.

Considerando apenas os aspectos relacionados à formação dos SABs, sabe-se que a organização do microestado do sistema e também as modificações observadas no macroestado, advém da significativa diferença entre as interações intermoleculares que são estabelecidas entre os componentes nas fases em relação àquelas que estavam presentes nos respectivos componentes puros⁹². Como a fenomenologia observada no macroestado está relacionada com a dinâmica do microestado é sempre possível, em alguma extensão, a partir de uma dessas visões fazer algumas generalizações sobre a outra perspectiva, embora a conexão seja bastante complexa. Sob o ponto de vista termodinâmico, a mistura dos componentes sob condições de controle de temperatura e pressão, poderá gerar um sistema monofásico ou bifásico sendo que a formação do primeiro ou do segundo tipo dependerá de qual dos dois possui a menor variação de energia de Gibbs (ΔG). Nesse sentido, a variação da energia de Gibbs é o parâmetro que indica o sentido espontâneo do processo de mistura.

A análise da perspectiva termodinâmica da formação de um SABLII tem como ponto de partida a representação do comportamento de mistura nas fases através do uso das chamadas propriedades parciais molares. Nesse sentido, o $\Delta_{mis}G^{o,\alpha}$ representa a diferença entre a energia livre de Gibbs padrão dos componentes na solução ($G_{i,sol}^o$) e o somatório da energia livre de Gibbs padrão de cada componente puro ($G_i^{o,*}$) na fase α ,

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = \sum_i^N G_{i,sol}^o - \sum_i^N G_i^{o,*} \quad (3)$$

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

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = (G_{LI,sol}^o + G_{S,sol}^o + G_{A,sol}^o) - (G_{LI}^{o,*} + G_S^{o,*} + G_A^{o,*}) \quad (4)$$

Deve-se destacar aqui que a equação (4) acima pode ainda ser desdobrada em uma maior quantidade de termos se aspectos sobre a dissociação dos sais envolvidos na fase precisarem ser considerados.

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

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = (n_{LI} \mu_L^o + n_S \mu_S^o + n_A \mu_A^o) - (n_{LI} \mu_L^{o,*} + n_S \mu_S^{o,*} + n_A \mu_A^{o,*}) \quad (5)$$

Onde o subscrito *sol*, de solução, foi omitido em prol de uma expressão mais concisa. A equação (5) resulta então em,

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = n_{LI}(\mu_L^o - \mu_L^{o,*}) + n_S(\mu_S^o - \mu_S^{o,*}) + n_A(\mu_A^o - \mu_A^{o,*}) \quad (6)$$

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

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = nRT \left(\sum_i^3 x_i \ln a_i \right) \quad (7)$$

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

$$\Delta_{mis}G^{o,\alpha} = nRT \left(\sum_i^3 x_i \ln x_i \right) + nRT \left(\sum_i^3 x_i \ln \gamma_i \right) \quad (8)$$

O primeiro termo à direita da equação (8) faz referência ao comportamento de mistura da referência tomada (por exemplo, solução ideal ou solução diluída ideal), enquanto que o segundo termo à direita refere-se aos desvios apresentados pela solução real em relação à referência. Dada a complexidade da mistura considerada e os diferentes tipos de interações envolvidas bem como a elevada concentração em que os componentes aparecem na mistura é fácil perceber que a origem de toda a dificuldade de modelar o comportamento de SABs reside no segundo termo. É sobre ele que recaem os modelos que tentam correlacionar teoricamente os dados de misturas desses sistemas, como por exemplo, os modelos de coeficiente de atividade.

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

$$\Delta_{mis}G^o = \Delta_{mis}G^{o,sup} + \Delta_{mis}G^{o,inf} \quad (9)$$

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

$$\Delta_{sab}G^o \angle \Delta_{mis}G^o < \sum_i^3 G_i^{o,*} \quad (10)$$

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

A abordagem aqui foi geral e teve como pretensão destacar dois pontos: primeiro, como aspectos gerais sobre a formação de SABs podem ser explorados termodinamicamente e, em segundo, destacar a complexidade envolvida nesse tratamento. Particularmente, no processo de formação do SAB, o estudo e análise dos termos entálpicos e entrópicos são bastante complexos. De forma superficial pode-se dizer que é esperado uma variação de entropia positiva no processo de mistura por conta do aumento do número de configurações que esse estado pode assumir em relação aos dos componentes puros. Contudo, devido à enorme complexidade inerente ao processo de formação dos SABs, faltam informações experimentais que permitam vislumbrar a dinâmica do microestado nesses sistemas. Ou seja, como é a evolução dos microestados nas fases durante o processo de mistura dos componentes? O que tipos de estruturas locais são formadas e por que elas são preferenciais em detrimento às outras? Como ocorre a dispersão da matéria (e portanto, da energia) nesse sistema durante o processo de formação dos SABs até alcançar a condição de equilíbrio? De forma similar existem muitas boas questões relacionadas aos aspectos do domínio entálpico nesses sistemas. A variação de entalpia no processo de formação dos SABs dependerá das características particulares dos componentes envolvidos na mistura. A natureza química desses componentes será determinante na maneira como esse irá afetar a estrutura da água uma vez que envolve a quebra de ligações de hidrogênio da rede de interações da água, formação de cavidades e também, a aproximação das moléculas no processo de solvatação com formação de diferentes tipos de pares iônicos no sistema⁹².

3.4 Sistemas Aquosos Bifásicos baseados em líquidos iônicos

Em 2003, pela primeira vez Rogers e colegas de trabalho apresentaram o SAB contendo sal inorgânico K_3PO_4 e líquido iônico $[Bmim]Cl$ ⁹³. Observaram que a formação de fase era rápida, com uma boa eficiência de extração e ambientalmente seguro. No ano de 2009, Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh⁹⁴, examinaram equilíbrio líquido-líquido para o sistema de citrato de tripotássio e $[Bmim]Br$ e analisaram o efeito da temperatura na capacidade de formação de fase. Diferentes grupos de pesquisa têm utilizado em seus estudos soluções contendo líquidos iônicos (LI) cátions seletivos, como o (amônio, potássio ou sódio) e ânions (fosfato, sulfato, hidróxido, carbonato ou citrato). Essa variação no cátion ou no ânion nos líquidos iônicos (LI) gera combinações diferentes de líquidos iônicos o que faz deles interessantes em estudos de SAB. Novos equilíbrios termodinâmicos com diferentes interações com os analitos, são derivados das mudanças estruturais quando acontece a variação no cátion ou no ânion, o que gera muitas possibilidades de espécies a serem purificadas e estudadas⁹⁵.

Quando um líquido iônico hidrofílico, como, por exemplo, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, [Bmim]Cl, é posto em contato com as soluções concentradas de sais, forma uma fase superior rica em líquidos iônicos e uma fase inferior rica em sal, ambas fases formadas são aquosas⁹⁴. Estudos envolvendo SAB formados por LI ainda podem ser considerados recentes. Nesse raciocínio, é interessante e viável o estudo e compreensão do comportamento de equilíbrio de fase envolvendo novos sistemas formados por LI. Os líquidos iônicos mostraram grande potencial quanto a possíveis substituições para solventes orgânicos em uma variedade de campos, tais como síntese química, catálise, dispositivo eletroquímico, dissolução e transformação de biomassa⁹⁶. Os principais líquidos iônicos utilizados como constituintes em sistemas aquosos bifásicos são [Bmim]Cl⁹⁷, [Bmim]BF₄⁴⁰, [C₄mim]Br⁹⁸, [C₄mim]CF₃SO₃⁹⁹, [Bmim]Br¹⁰⁰, e [N₄₄₄₄]Br¹⁰¹ e podem ser combinados com biomoléculas, polímeros e sais inorgânicos⁹⁵.

SABs baseados em LIs hidrofílicos (constituídos por cátions fosfônio e imidazólio) têm sido usados na remoção de corantes provindo de descargas aquosas onde, após a recuperação dos corantes, eles foram reutilizados. Também em 2015 o SAB com LI à base de cloreto foi utilizado para purificar lipase. A penicilina G da fermentação do caldo foi extraída por um SAB baseado em [Bmim]BF₄ e NaH₂PO₄ em que estudaram a eficiência de extração, os efeitos do pH e a concentração dos componentes em formar fases. O mesmo SAB também foi usado na extração de ampicilina e amoxicilina⁹⁹. Também o uso de SABLIs foi relatado para a extração de diferentes solutos, que inclui álcoois simples, produtos farmacêuticos, aminoácidos, proteínas e enzimas complexas^{102,103}.

Além dos estudos de determinação de novos SABs, o efeito do sal formador do sistema também foi estudado por autores. O efeito de temperatura na capacidade de formação dos SABs [C₄mim]BF₄ + Na₂CO₃/NaH₂PO₄, [C₄mim]Cl + K₃C₆H₅O₇, e [C₄mim]BF₄ + sacarose/ maltose também foi estudado¹⁰³. Em mais uma busca na literatura, foram relatados vários outros estudos de SABs formados com o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio com diferentes sais e diferentes temperaturas e composição dos componentes ([C₄mim]BF₄) + Na₃C₆H₅O₇ / (NH₄)₃C₆H₅O₇ / Na₂C₂H₄O₆ / NaC₂H₃O₂ / Na₃PO₄ / Na₂CO₃ / Na₂SO₄ / NaH₂PO₄ + H₂O³⁷ e tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metil-imidazólio ([C_nmim]BF₄, n = 2, 3) + Na₃C₆H₅O₇ / (NH₄)₃C₆H₅O₇ / Na₂C₄H₄O₆ / Na₂C₄H₄O₄ / Na₂CO₃ / Na₃PO₄ / Na₂SO₃ / NaH₂PO₄ + H₂O³⁸.

Na literatura, os SABs formados por polímero + polímero ou por polímero e sais já são bastantes discutidos e estudados. No entanto, SABs baseados em LI ainda são recentes e seus estudos são limitados a uma descrição do equilíbrio líquido-líquido a uma única temperatura. No nosso grupo de pesquisa, o SAB formado por [Bmim]BF₄ e sais de sulfato têm sido estudados. Estão sendo estudados os sais de sulfato devido a sua boa eficiência na indução da

separação de fases. São trabalhos recentes formados por sulfatos e [Bmim]BF₄, como o MnSO₄⁴⁰, Li₂SO₄, ZnSO₄, NiSO₄ e (NH₄)₂SO₄⁴¹. Assim, nesse trabalho, objetivou o estudo do sal de MgSO₄ afim de poder fazer um estudo comparando com os outros SAB-LI estudados com sais de sulfato.

Em SABs os trabalhos envolvendo líquidos iônicos estão norteados no levantamento de novos diagramas de fases, no estudo de como o equilíbrio termodinâmico entre as fases se alteram quando ocorre variação do líquido iônico, na mudança do tamanho da cadeia do cátion, do ânion, quando há troca do sal e na mudança de temperatura⁹¹.

No presente trabalho, é descrito o equilíbrio líquido-líquido para um novo SABLII formado por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O a temperaturas de 278,15, 288,15, 298,15, 308,15 e 318,15K.

4 OBJETIVOS

Nesta seção os objetivos gerais e específicos que nortearam o desenvolvimento do trabalho são apresentados.

4.1. Objetivos Gerais

Construir e fazer correlações teóricas dos diagramas de fase de sistemas aquosos bifásicos formados por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{água}$ em diferentes composições de mistura e temperaturas.

4.2. Objetivos Específicos

- a) obter curvas spinodais e binodais para misturas formadas por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{água}$ em diferentes temperaturas;
- b) avaliar o equilíbrio líquido-líquido de SABs formados por $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{água}$ em 5 diferentes composições de misturas;
- c) quantificar o teor de cada espécie presente nas fases dos SAB na condição de equilíbrio termodinâmico por técnicas analíticas;
- d) verificar a extensão da troca iônica nas fases em equilíbrio termodinâmico;
- e) avaliar a influência da temperatura nos diagrama de fases;
- f) avaliar a influência das diferentes composições de mistura nos diagramas de fases;
- g) comparar a capacidade de diferentes cátions de sais sulfatos em induzir o processo separação de fases na presença de soluções aquosas de $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$.

5 METODOLOGIA

Os materiais utilizados e os aspectos metodológicos utilizados no estudo do comportamento de fases dos SABs baseados no líquido iônico [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água são abordados na presente seção.

5.1 Materiais

O líquido iônico, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]BF₄ /CAS: 174501-65-6) foi adquirido da Aldrich (EUA) com uma pureza maior que 0,99 expressa em fração mássica e foi utilizado sem posterior purificação. O teor de água contida no líquido iônico foi determinado utilizando o método termogravimétrico (TG), sendo que o valor encontrado foi de 0,012 expresso em fração mássica. O sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O) foi adquirido da Merck (Brasil) com pureza analítica de 98%. O cloreto de bário dihidratado (BaCl₂. 2H₂O) foi adquirido da PQQuímios. O glicerol (glicerina) C₃H₈O₃ e o negro de eriocromo T (C₂₀H₁₂N₃O₇SNa) foram adquiridos da Vetec - Química fina. Água duplamente destilada e deionizada Mili-Q II (Milipore, EUA) foi utilizada para preparar todas as soluções.

5.2 Obtenção das curvas binodais

Primeiramente curvas spinodais (curvas de quase-equilíbrio) foram determinadas através do método conhecido como titulação turbidimétrica⁹⁰. Este procedimento consistiu em titular uma solução aquosa concentrada de [Bmim]BF₄ (de aproximadamente 0,70 em fração mássica) com sucessivas adições de alíquotas de 10 µL de uma solução aquosa concentrada de MgSO₄ (fração mássica de aproximadamente 0,25) até que a mistura final se torne turva. Todo o procedimento foi conduzido em banho termostatizado (SOLAB, SL 152/10) nas diferentes temperaturas de controle usadas nesse estudo. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de 100 µL de água a fim de tornar o sistema novamente homogêneo e o procedimento foi repetido diversas vezes de forma a obter vários pontos de turvação. A titulação inversa também foi conduzida de acordo com o mesmo procedimento, ou seja, solução de [Bmim]BF₄ foi usada como titulante e a solução MgSO₄ foi titulada. Com os valores dos volumes adicionados para obter cada ponto de turvação e conhecendo-se as densidades das soluções iniciais, na temperatura de controle, foi determinada a fração molar de cada componente e construída a curva spinodal (curva de quase-equilíbrio) em cada temperatura. Posteriormente a etapa de determinação do equilíbrio líquido-líquido nos respectivos SABs montados os dados obtidos

para as respectivas curvas spinodais foram comparados e ajustados com os obtidos para a condição de equilíbrio. Uma cuidadosa avaliação dos pontos de turvação na região central da curva foi conduzida através de misturas preparadas ponto à ponto de forma a determinar a posição das curvas binodais em cada temperatura.

5.3 Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido

A partir das curvas spinodais obtidas no procedimento anterior para cada temperatura, pontos globais de composição na região bifásica dessas curvas foram selecionados e usados para montar cinco SABs com diferentes composições de mistura. Os sistemas foram preparados em tubos falcon de 15 mL com tampas (SOLAB, SL 152/10 de incerteza de 0,1K) em temperatura especificada para que o equilíbrio termodinâmico entre as fases seja atingido. Os SABs ficaram no banho termostatizado por um período de tempo suficiente para alcançarem o equilíbrio termodinâmico (24 horas). Alcançado o equilíbrio, as fases superiores e inferiores foram coletadas, diluídas e conduzidas à análises quantitativas para os diversos constituintes presentes em cada fase. A análise do teor de Mg^{2+} e do cátion $[Bmim]^+$ foram conduzidos por diferentes metodologias usando espectroscopia no UV-Vis (PC Shimadzu UV-2401, EUA). Já o ânion sulfato foi determinado por turbidimetria em ambas as fases. Finalmente, o teor de água foi determinado por redução de massa em estufa até condição constante. Em seguida uma descrição detalhada dos procedimentos usados é apresentada.

O teor de sulfato foi determinado em ambas as fases por turbidimetria, na qual alíquotas foram recolhidas das fases ricas em sal ($\sim 0,02$ g) e ricas em líquido iônico ($\sim 0,05$ g), sendo que essas foram diluídas em um fator de aproximadamente 10^4 vezes. Em seguida foi adicionado 0,15 g de uma solução condicionante além de 0,03 g de $BaCl_2$ (0,144mmol) em uma alíquota de (~ 3 g) da fase diluída. Essa solução condicionante consistiu em uma mistura contendo 0,08571 g de H_2O , 0,0180 g de glicerol, 0,0225 g de etanol, 0,0214 g de NaCl e 0,0019 g de HCl. A quantidade de $BaCl_2$ adicionada na amostra diluída garante um excesso de cátions Ba^{2+} , em relação aos ânions sulfato. Assim, a fase diluída contendo íons de sulfato formava uma suspensão de sulfato de bário que pode ser quantificado por UV-Vis. Acontece que a adição de uma solução de $BaCl_2$ na fase com íons de sulfato, leva à formação de $BaSO_4$ insolúvel, o qual fica em suspensão e que foi gerado através da adição de cloreto de sódio, ácido clorídrico e glicerol. Estes aditivos aumentam a estabilidade dos $BaSO_4$ coloidais formados e permite reprodutibilidade na quantificação do íon sulfato nas várias fases dos SAB. No método usado, a turbidimetria, a dispersão da luz é o fenômeno responsável pelo estabelecimento de uma relação matemática linear entre a concentração do analito e sua absorvância, ou seja, a presença

de BaSO₄ insolúveis em suspensão fazendo com que a luz incidente seja refletida em várias direções e assim a absorbância diminui com o aumento concentração de íons sulfato. A absorbância do BaSO₄ foi determinada por espectroscopia de UV-VIS medido a 420 nm (Biochrom Libra 522, EUA) e a concentração de íons sulfato foi determinado por comparação da leitura com uma curva padrão. Todas as medições foram realizadas em triplicada⁹⁰.

A análise de Magnésio foi realizada pelo método colorimétrico que é baseado na determinação indireta de magnésio após a formação de um complexo colorido de magnésio com o negro de eriocromo T. Esse complexo formado em pH 10 gera uma absorbância em 520 nm, o que possibilitou a análise por espectroscopia de UV-VIS (Biochrom Libra 522, EUA). Na fase diluída adicionou-se a solução de corante de negro de eriocromo T a 0,01 % e adicionou-se a solução tampão de cloreto de amônio e hidróxido de amônio até o pH 10. E em seguida, leu-se as amostras em um equipamento de UV-VIS (Biochrom Libra 522, EUA) e a concentração de íons magnésio foi determinada por comparação da leitura com uma curva padrão¹⁰⁶. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Já o conteúdo do ânion tetrafluoroborato foi determinado pela diferença no percentual de fração de massa em relação aos demais constituintes da mistura como se pode observar pela equação 11 abaixo.

$$100w_{BF_4^-} = 100 - 100w_{Bmim^+} - 100wm_g^{2+} - 100wSO_4^{2-} - 100w_w \quad (11)$$

Por fim, o percentual de água foi determinado por redução de massa em estufa utilizando a diferença de massas antes e depois do aquecimento. Os pontos de composição obtidos experimentalmente foram plotados sobre a curva turbidimétrica de modo a obter a curva binodal. Desta forma, através das equações (1) e (2) foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos desejados, como o comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação da linha de amarração (ILA) respectivamente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção os resultados experimentais do comportamento de fase e equilíbrios líquido-líquidos envolvidos para os SABs formados por $[Bmim]BF_4 + MgSO_4 + H_2O$ em diferentes condições de temperatura de controle são apresentados e discutidos.

6.1 Diagrama de fase e o equilíbrio líquido-líquido

Os dados experimentais obtidos para o equilíbrio líquido-líquido e para as curvas binodais do SAB formado por $[Bmim]BF_4$ (1) + $MgSO_4$ (2) + água (3) nas diferentes temperaturas estudadas, estão listados nas Tabelas 2 e 3 e apresentados na forma gráfica nas Figuras 7 e 8.

O equilíbrio líquido-líquido estabelecido em 5 diferentes condições de mistura e em 5 diferentes temperaturas foi detalhadamente avaliado. A tabela 2 apresenta de forma organizada os dados de composição de mistura dos pontos globais, usados para preparar os respectivos SABs, bem como as composições de mistura de cada constituinte ($[Bmim]^+$, BF_4^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e H_2O) em cada fase em equilíbrio. Todos os dados de composição foram expressos em percentual de fração mássica. Além dessas informações a Tabela 2 ainda apresenta os valores calculados pelas equações (1) e (2) para a CLA e a ILA de cada linha de amarração.

Tanto na Tabela 2 quanto na Figura 7 é possível verificar que nas temperaturas mais baixas de 278,15 e 288,15K os SABs formados apresentam inversão de fases relacionadas as linhas de amarração de menor composição de mistura. A referência tomada para relatar a ocorrência de inversão é o fato de que, em SABs baseados em LIs imidazólicos já relatados na literatura, o que normalmente ocorre é que a fase superior fique enriquecida no líquido iônico, enquanto a fase inferior apresenta elevado teor do sal. Este foi justamente o comportamento observado para os SABs estudados no presente trabalho para a maioria das linhas de amarração, ou seja, nas temperaturas de 298,15K ou maiores. No entanto, nas temperaturas mais baixas observa-se a ocorrência de inversão das fases nas LAs 1 e 2 à 278,15 K e nas LAs 1, 2 e 3 à 288,15K.

Este comportamento já foi relatado na literatura para SABs tradicionais formados por PEG 4000 $g.mol^{-1}$ + sais fosfatos¹⁰⁶ e PEG + NaOH¹⁰⁷, e, mais recentemente, para SABs baseados em $[Bmim]BF_4$ com sais sulfatos de: manganês⁴⁰, níquel, zinco⁴¹ e cobre⁴³.

De fato, com a diminuição da temperatura, a troca de matéria entre as fases no processo para atingir o equilíbrio líquido-líquido altera a densidade das fases fazendo com que a fase rica em $[Bmim]BF_4$ se torne mais densa que a fase salina causando assim a inversão de fases nessa

faixa de composição de mistura e de temperatura⁴⁰. Como informado anteriormente, é possível notar a extensão do processo de inversão nos dados de equilíbrio líquido-líquido informados na Tabela 2 na qual, a variação de composição nas temperaturas de 278,15 e 288,15K pode ser observada nas linhas de amarração iniciais. Como a densidade das fases sofre influência tanto da composição de mistura quanto da temperatura é possível inferir que a ocorrência do processo de inversão é um indicativo de que as taxas de variação das densidades em função desses fatores, nas respectivas fases, são diferentes. Dessa forma em baixas concentrações de misturas e baixas temperaturas a fase enriquecida no LI apresenta maior densidade que a fase enriquecida no sulfato de magnésio. Com o aumento da temperatura e/ou aumento da composição de mistura essa condição se altera devido as trocas de materiais entre as fases.

É razoável pensar que deva existir uma condição interpolada entre as linhas de amarração 2 e 3, na temperatura de 278,15K na qual, uma pequena variação na composição de mistura do ponto global (para valores que desloquem o ponto para uma nova linha de amarração), produza um SAB contendo fases com densidades muito próximas. Esse mesmo efeito deve ser possível de ser obtido fixando-se a composição de um dado ponto global que gere um SAB contendo a fase inferior enriquecida no [Bmim]BF₄ e superior enriquecida no sulfato de magnésio (fases invertidas) e, então, aumentar a temperatura. Isso se deve porque os potenciais químicos dos componentes numa mistura estabelecem diferentes situações de dependência com a temperatura (e também com a pressão, já que nesta situação o potencial químico de um dado componente reflete a energia de Gibbs molar parcial) e com a composição (como ditado pela equação de Gibbs-Duhem que estabelece que o potencial químico de um componente numa fase não pode variar de forma independente daqueles dos demais componentes presentes na mesma fase). A dependência do potencial químico dos componentes numa dada fase como função da composição está relacionada, em nível molecular, com as mudanças configuracionais e de interação que ocorrem no microestado. As alterações dos volumes do microssistema no entorno de uma dada molécula (ou íon) no sistema será propagado ao longo de toda a extensão da mistura e determinará, nas variações macroscópicas do volume molar da fase, densidade entre outras propriedades intensivas.

Tabela 2 – Dados do equilíbrio líquido-líquido para os SABs formados por [Bmim]BF₄ (1) + MgSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas de (278,15 à 318,15) K expressos como percentagem da fração mássica e pressão atmosférica ($\approx 94 \text{ kPa}$)^a

LA	CLA	ILA	Composição Global			Fase superior ^b					Fase inferior ^b				
			100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w _{Bmim+}	100w _{BF₄⁻}	100w _{Mg²⁺}	100w _{SO₄²⁻}	100w _a	100w _{Bmim+}	100w _{BF₄⁻}	100w _{Mg²⁺}	100w _{SO₄²⁻}	100w _a
278,15 K															
1	49,42	-3,70	20,00	9,00	71,00	2,46	2,12	3,34	9,78	82,30	26,03	26,25	0,06	0,15	47,50
2	55,18	-3,42	24,00	10,00	66,00	2,05	2,20	3,68	11,98	80,09	28,33	28,88	0,10	0,07	42,62
3	59,34	-3,29	26,00	10,50	63,50	30,48	29,80	0,11	0,07	39,54	1,50	2,02	4,22	13,22	79,04
4	64,17	-3,07	30,30	11,50	58,20	32,28	32,19	0,11	0,07	35,36	1,73	1,73	5,08	14,96	76,51
5	68,46	-2,65	36,30	12,00	51,70	33,58	33,91	0,10	0,05	32,36	1,51	1,93	6,20	18,14	72,23
288,15 K															
1	36,09	-3,38	23,00	6,00	71,00	3,43	2,83	2,68	8,43	82,63	21,45	19,41	0,29	0,57	58,28
2	45,65	-3,13	28,00	7,50	64,50	2,69	2,64	3,63	10,94	80,10	24,76	24,06	0,25	0,44	50,49
3	53,36	-3,20	31,00	8,50	60,50	2,27	2,76	4,15	12,41	78,41	28,78	27,18	0,23	0,41	43,40
4	60,91	-3,18	36,50	9,00	54,50	31,04	31,67	0,13	0,37	36,79	2,58	2,02	4,87	13,89	76,64
5	69,92	-3,16	41,00	10,00	49,00	36,53	34,58	0,10	0,30	28,49	2,45	2,00	5,41	16,08	74,06
298,15 K															
1	64,82	-4,51	26,00	10,00	64,00	35,34	33,74	0,07	0,24	30,60	3,25	2,55	3,59	10,75	79,86
2	69,02	-4,33	30,50	10,50	59,00	36,94	35,77	0,09	0,13	27,08	2,76	2,70	3,81	11,94	78,79
3	73,10	-4,21	32,50	11,50	56,00	38,31	37,89	0,05	0,15	23,60	2,80	2,28	4,19	12,89	77,85
4	75,67	-3,95	35,50	12,00	52,50	39,18	38,87	0,06	0,06	21,82	2,22	2,48	4,74	13,94	76,61
5	78,72	-3,83	35,50	12,20	52,30	40,00	41,16	0,02	0,05	18,77	2,24	2,75	4,81	15,14	75,06
308,15 K															
1	59,32	-4,38	31,00	8,00	61,00	32,20	32,14	0,06	0,27	35,33	3,29	3,22	3,40	10,13	79,97
2	64,30	-4,29	33,50	8,50	58,00	34,74	34,21	0,06	0,22	30,77	3,24	3,09	3,64	11,23	78,80
3	68,95	-4,10	37,50	10,00	52,50	36,41	36,82	0,05	0,18	26,53	3,19	3,06	4,13	12,44	77,18
4	72,03	-3,92	39,50	10,20	50,30	38,36	37,63	0,05	0,10	23,86	3,13	3,07	4,63	13,31	75,87
5	75,31	-3,76	40,00	10,50	50,50	39,00	39,92	0,03	0,08	20,97	3,07	3,07	4,76	14,72	74,38
318,15 K															
1	49,11	-3,41	30,00	8,00	62,00	28,02	26,92	0,19	0,57	44,30	4,53	3,28	3,62	10,95	77,62
2	54,86	-3,48	32,00	8,50	59,50	29,27	30,99	0,13	0,44	39,17	3,37	4,16	3,99	11,74	76,74
3	60,41	-3,39	36,00	10,00	54,00	33,14	32,04	0,06	0,29	34,47	3,79	3,45	4,37	13,06	75,32
4	64,79	-3,33	36,50	10,20	53,30	34,43	34,82	0,09	0,23	30,43	3,46	3,75	5,04	13,92	73,83
5	69,49	-3,32	40,00	10,50	49,50	36,00	37,45	0,08	0,21	26,26	3,94	2,98	5,14	15,19	72,76

^a As incertezas padrões σ para temperatura e pressão são: $u(T) = 0.05 \text{ K}$ and $u(p) = 0.5 \text{ kPa}$, respectivamente.

^b 100w_{Bmim+}, 100w_{Mg²⁺}, 100w_{SO₄²⁻} and 100w_a representam as percentagens de fração mássica dos constituintes determinados experimentalmente com incertezas padrões relativas de $u_r(w_{Bmim+}) = u(w_{Bmim+})/w_{Bmim+} = 0,021$, $u_r(w_{Mg^{2+}}) = u(w_{Mg^{2+}})/w_{Mg^{2+}} = 0,041$, $u_r(w_{SO_4^{2-}}) = u(w_{SO_4^{2-}})/w_{SO_4^{2-}} = 0,031$ e $u_r(w_a) = u(w_a)/w_a = 0,057$. A incerteza para 100w_{BF₄⁻} foi obtida através da propagação de incertezas desde que a composição de BF₄⁻ foi obtida pelo balanço de massa. Portanto, a incerteza padrão relativa é $u_r(w_{BF_4^-}) = u(w_{BF_4^-})/w_{BF_4^-} = 0,023$.

Tabela 3 – Dados das curvas binodais para misturas de [Bmim]BF₄ (1) + MgSO₄ (2) + H₂O (3) nas temperaturas de (278,15 à 318,15) K expressos em percentagem de fração mássica

278,15 K		288,15 K		298,15 K		308,15 K		318,15 K	
100w ₁	100w ₂	100w ₁	100w ₂	100w ₁	100w ₂	100w ₁	100w ₂	100w ₁	100w ₂
70,44	0,21	70,50	0,31	74,50	0,21	69,19	0,29	69,16	0,30
52,00	0,33	58,44	0,52	71,33	0,24	60,08	0,51	62,39	0,55
39,46	0,35	49,93	0,67	68,17	0,30	55,06	0,70	56,83	0,75
37,19	0,39	43,58	0,78	63,04	0,39	50,37	0,97	52,18	0,92
35,40	0,43	37,66	0,84	57,51	0,50	46,42	1,18	49,91	1,10
32,80	0,44	35,59	0,95	52,80	0,61	42,73	1,52	47,83	1,26
30,56	0,45	32,78	1,17	48,79	0,75	39,58	1,91	45,91	1,41
28,65	0,47	29,32	1,48	45,36	0,89	36,86	2,31	44,14	1,55
26,53	0,5	27,01	1,72	42,37	1,01	34,72	2,45	42,51	1,68
25,05	0,52	24,71	1,91	39,76	1,11	32,41	2,83	40,69	1,97
23,72	0,59	23,23	2,10	36,27	1,22	29,80	3,19	37,74	2,32
22,44	0,63	20,82	2,37	34,13	1,33	28,09	3,48	36,53	2,41
21,37	0,68	19,41	2,59	31,53	1,48	26,70	3,65	35,40	2,49
20,32	0,74	18,40	2,83	29,29	1,72	24,79	4,00	34,14	2,70
19,05	0,89	17,08	3,03	27,12	2,06	23,51	4,17	32,95	2,89
17,82	1,01	15,73	3,45	24,77	2,48	22,35	4,46	31,85	3,08
16,94	1,17	14,95	3,77	22,24	2,96	21,22	4,67	30,01	3,29
15,78	1,45	13,73	4,25	20,17	3,41	19,40	5,09	28,95	3,56
14,67	1,84	12,63	4,71	18,50	3,87	17,91	5,44	27,42	3,73
13,67	2,34	11,52	5,34	17,30	4,16	16,20	6,02	26,53	3,96
12,64	2,89	10,63	5,94	16,32	4,57	14,91	6,46	25,13	4,19
11,41	3,67	9,92	6,52	15,76	4,83	13,87	6,87	23,67	4,57
10,20	4,39	9,02	7,27	14,81	5,14	13,26	7,17	22,28	4,99
9,26	5,19	8,56	7,69	13,22	5,79	11,86	7,75	20,51	5,49
8,11	6,32	7,98	8,31	12,07	6,53	11,47	8,04	17,91	6,40
7,10	7,25	7,46	8,97	11,24	6,98	10,82	8,45	19,00	5,97
6,37	8,15	7,07	9,56	10,41	7,57	10,22	8,81	16,19	7,13
5,96	8,89	6,46	10,34	9,87	8,03	9,56	9,31	15,16	7,49
5,35	9,87	6,21	10,95	9,06	8,64	9,20	9,69	13,33	8,27
5,02	10,67	6,01	11,21	8,33	9,29	8,41	10,18	12,48	8,89
4,86	11,52	5,76	11,84	7,90	9,87	7,77	10,83	11,28	9,42
4,53	12,54	5,58	12,03	7,32	10,43	7,52	11,34	9,58	10,84
4,25	13,47	5,46	12,78	7,01	10,93	6,97	12,02	8,75	11,77
4,11	14,42	5,03	13,65	6,56	11,68	6,67	12,79	7,94	13,35
3,99	15,32	4,93	14,43	6,09	12,93	6,32	14,07	7,64	14,88
3,91	16,08	4,82	15,34	5,49	14,94	6,25	15,57	7,43	16,73
3,83	16,77	4,63	16,17	5,26	16,75	6,21	17,33	6,86	19,68
3,79	17,47	4,45	17,45	5,07	17,74	6,16	18,53	6,55	21,89

^aAs incertezas padrões σ para temperatura e pressão são: $u(T) = 0,05$ K and $u(p) = 0,5$ kPa, respectivamente. ^b100w₁ e 100w₂ representando a percentagem de fração mássica de [Bmim]BF₄ e MgSO₄, respectivamente.

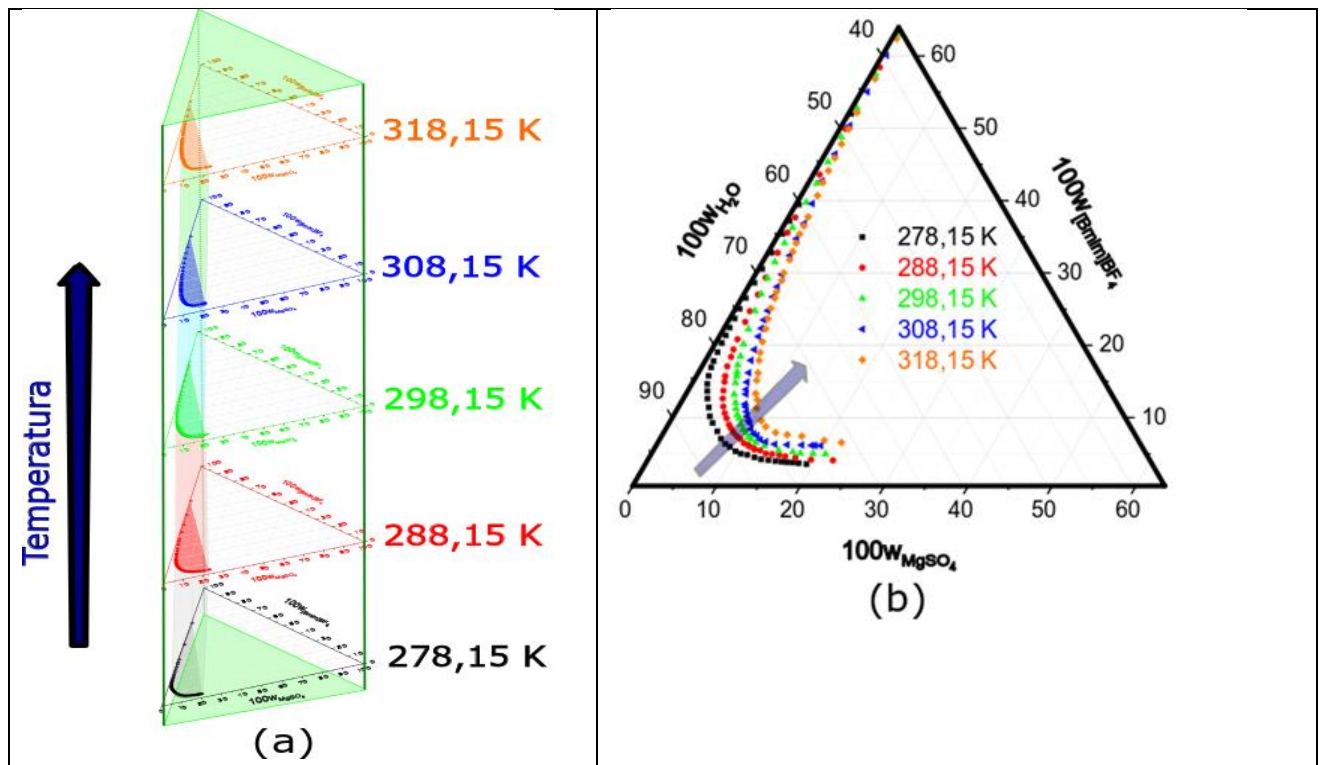
Fonte: Do autor

Os resultados aqui obtidos para o comportamento de fases também são apresentados em diferentes representações gráficas mostradas na Figura 7. Tanto as Figuras 7a quanto à 7b, sob duas diferentes perspectivas, destacam o aumento da área bifásica à medida que a temperatura diminui. A representação do diagrama na forma de um prisma de base retangular (Figura 7a) permite uma visão mais tridimensional sobre como as mudanças na temperatura afetam o posicionamento da curva binodal e a área da região bifásica. Já a Figura 7b, também permite explorar os mesmos aspectos sob uma perspectiva bidimensional sob uma perspectiva de quem olha o prisma num ângulo de visão perpendicular ao plano do diagrama ternário superior.

Um aspecto observado nestas figuras é que o aumento da temperatura favorece a homogeneidade da mistura. Em outras palavras, se faz necessário aumentar o percentual do LI e do sal na mistura para se conseguir formar um SAB em temperaturas mais elevadas. Quando o processo de mistura, com formação de sistema homogêneo, ocorre com absorção de energia ele é dito endotérmico. Nessas situações, o aumento da disponibilidade de energia térmica proveniente do meio externo favorecerá a completa mistura dos componentes mesmo em contraposição com interações intermoleculares desfavoráveis (prevalência da energia térmica sob as energias potenciais intermoleculares no meio). Do contrário, o processo é dito exotérmico e o aumento de temperatura prejudicará a formação da solução (sistema homogêneo).

Sob a perspectiva da separação de fases em questão, de acordo com os dados experimentais obtidos, é possível inferir que o processo de mistura que levam à formação dos SABs são exotérmicos, já que a diminuição da temperatura favorece a separação de fases. Aqui é preciso atenção ao fato de que, de maneira corriqueira, como explicado anteriormente, tem-se usado a denominação de processos exotérmicos ou endotérmicos para denominar os fenômenos envolvidos na formação de uma dada fase (sistema homogêneo). Contudo, tem sido usual no campo de investigação envolvendo SABs o uso da denominação para relatar o processo em termos da formação do sistema heterogêneo. Portanto, se o aumento da temperatura favorece a formação do sistema homogêneo, ou seja, uma só fase, esse processo é dito endotérmico. Neste mesmo contexto, o processo inverso, que seria o relacionado à formação do sistema heterogêneo é dito exotérmico⁴¹.

Figura 7 – Efeito da composição e da temperatura no comportamento de fases de SABs formados por misturas de $[Bmim]BF_4$ (1) + $MgSO_4$ (2) + H_2O (3)



Fonte: Do autor

Nota: Influência da temperatura no comportamento de fases de misturas formados por: $[Bmim]BF_4 + MgSO_4 + H_2O$ em diferentes temperaturas: (a) Diagrama de fases em formato de prisma de base triangular; (b) Diagrama ternário que equivale à vista superior e perpendicular aos triângulos equiláteros. No diagrama ternário ao lado a seta indica o sentido do aumento da temperatura. Observa-se por esse ângulo que a área da região bifásica diminui significativamente com o aumento da temperatura. Note que, para uma melhor visualização, a região contendo os dados experimentais das curvas de equilíbrio (binodais) foi ampliada.

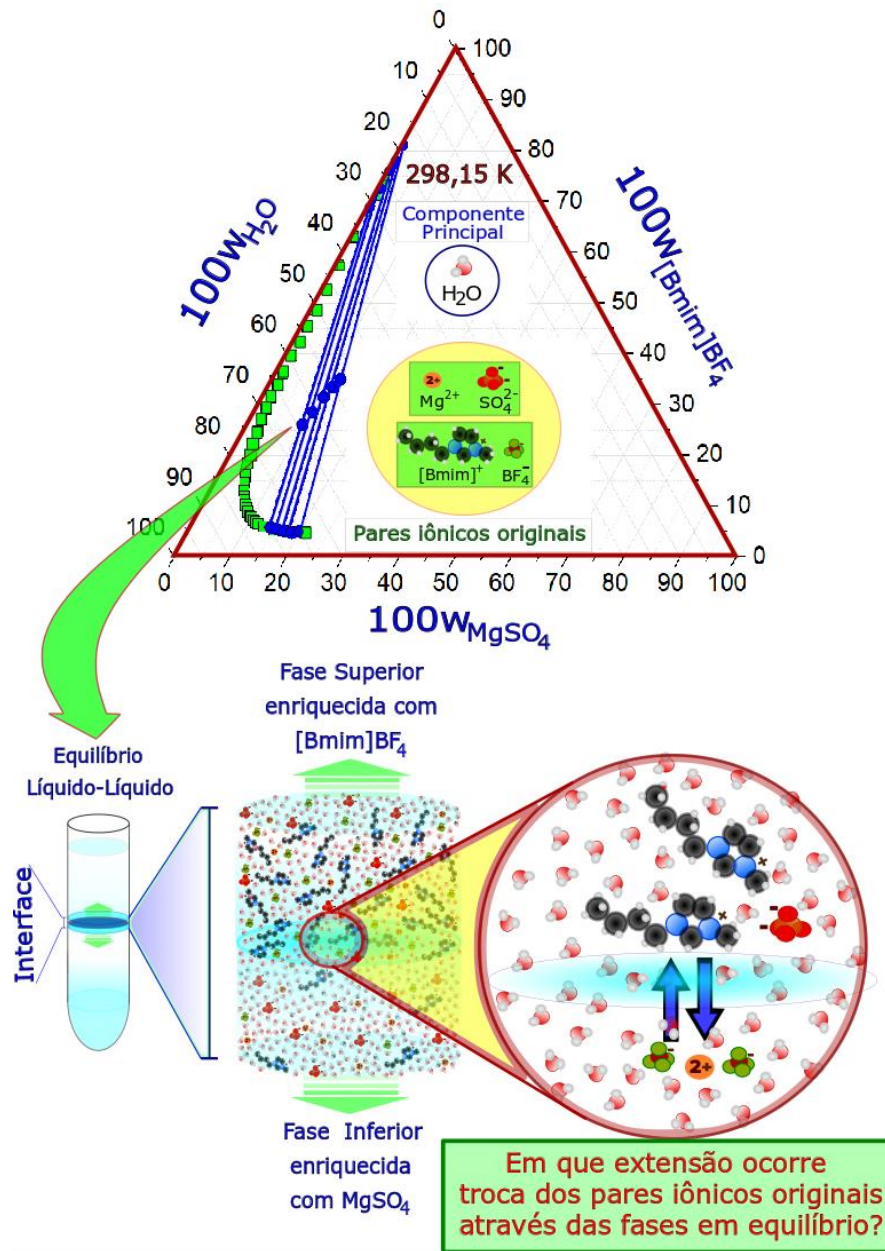
O aumento da incompatibilidade dos componentes iônicos no meio aquoso levanta questões complexas que requerem mais investigações sob o ponto de vista das interações que ocorrem nesses sistemas e como essas interações são afetadas pelas alterações nas proporções dos componentes presentes na mistura e na temperatura. Contudo, os dados aqui obtidos permitem levantar algumas hipóteses relacionadas aos aspectos interacionais e configuracionais (de empacotamentos que ocorrem no microestado) para cada fase desses SABs. Uma dessas hipóteses é a de que, sob condições de baixas temperaturas e composições de mistura, a hidratação dos líquidos iônicos deve ser menos efetiva que em temperaturas mais elevadas. Isto faz com que o par iônico $[Bmim]^+ + BF_4^-$ se mantenham mais próximos e favorece as interações LI-LI no sistema. Como a densidade do líquido iônico puro é maior do que a da água, esse aumento de hidrofobicidade do LI em mais baixas temperaturas deve estar associado com o aumento de densidade dessa fase e com o processo de separação. De forma concomitante, os íons provenientes do sal sulfato são menos volumosos que aqueles do líquido iônico e também a com mais elevada densidade de carga. Isso resulta num processo de hidratação mais eficiente,

ou seja, esses íons tendem a estarem separados mais eficientemente por várias camadas de hidratação. Contudo, com o aumento da concentração dos sais sulfatos a formação de diferentes pares iônicos (de contato e/ou intermediados por poucas moléculas do solvente) tendem a ocorrer em maior proporção no meio levando à um rápido aumento da densidade da fase. Neste contexto, a maior tendência em se sofrer hidratação pelos íons provenientes dos sulfatos de um lado, associado com o aumento da hidrofobicidade do líquido iônico com a diminuição da temperatura, são condizentes com os fenômenos de maior facilidade em formar SABs e ocorrência de inversão de fases observadas e discutidos até o presente momento.

Na Tabela 2, pode-se observar também que como o aumento da temperatura e mudanças na composição alteram o comportamento das linhas de amarração. De forma geral as linhas de amarração para a temperatura de 298,15K podem ser visualizadas na Figura 8, onde se observa que se mantem aproximadamente paralelas. Na tabela 2 observa-se também que para cada temperatura fixa observa-se uma leve tendência de aumento dos valores absolutos da ILA à medida que se diminui a composição de mistura usada para formar os SABLIs. Como a ILA informa sobre a quantidade relativa entre os componentes nas fases em equilíbrio que levou à separação das fases, significa que quanto menor a temperatura para uma dada concentração de LI, mais baixa é a concentração de sulfato capaz de induzir a separação de fases¹⁰⁸.

Outro aspecto importante no presente estudo que foi apresentado em destaque na Figura 8, foi a questão sobre a extensão em que trocas iônicas entre os pares originais ocorre através das fases em equilíbrio ou ao longo do processo de separação de fases. De fato, essa é uma questão ainda muito pouco explorada, talvez em parte, pelo grande volume de trabalho experimental necessário para se fazer essa verificação.

Figura 8 – Diagrama de fase para a mistura de [Bmim]BF₄ (1) + MgSO₄ (2) + H₂O (3) à 298,15 K. Em destaque é apresentado o equilíbrio líquido-líquido e na forma esquemática uma das questões centrais do presente trabalho



Fonte: do Autor

6.2 Equilíbrio iônico entre as fases

De forma a verificar se o equilíbrio iônico que se estabelece entre as fases nesses sistemas formados por MgSO₄ + [Bmim]BF₄ + H₂O, em diferentes temperaturas de controle, envolvem a formação de novos pares iônicos do tipo [Bmim]₂SO₄ e Mg(BF₄)₂ foram conduzidas análises quantitativas rigorosas dos diversos constituintes presentes nas fases, entre eles [Bmim]⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e H₂O, sendo o teor de BF₄⁻ determinado pela diferença da soma do teor de cada componente na fase expresso em porcentagem de fração mássica em relação à

valor de 100%. O objetivo aqui era determinar se há ocorrência dessa troca iônica em quantidades apreciáveis para além do erro experimental envolvidos nos métodos analíticos quantitativos aqui usados. Como mencionado anteriormente, esses dados também foram agrupados e apresentados na Tabela 2 para cada composição de mistura (linha de amarração) e temperatura de estudo. A margem de erro envolvida nas análises foi obtida através da propagação de incerteza, ε , uma vez que a composição de mistura foi obtida pelo balanço de massas representada pela equação (12) ,

$$\varepsilon^\alpha = \frac{w_{Bmim^+}^\alpha}{M_{Bmim^+}} + 2 \frac{w_{Mg^{2+}}^\alpha}{M_{Mg^{2+}}} - \frac{w_{BF_4^-}^\alpha}{M_{BF_4^-}} - \frac{w_{SO_4^{2-}}^\alpha}{M_{SO_4^{2-}}} \quad (12)$$

em, α corresponde à fase superior ou inferior do SAB.

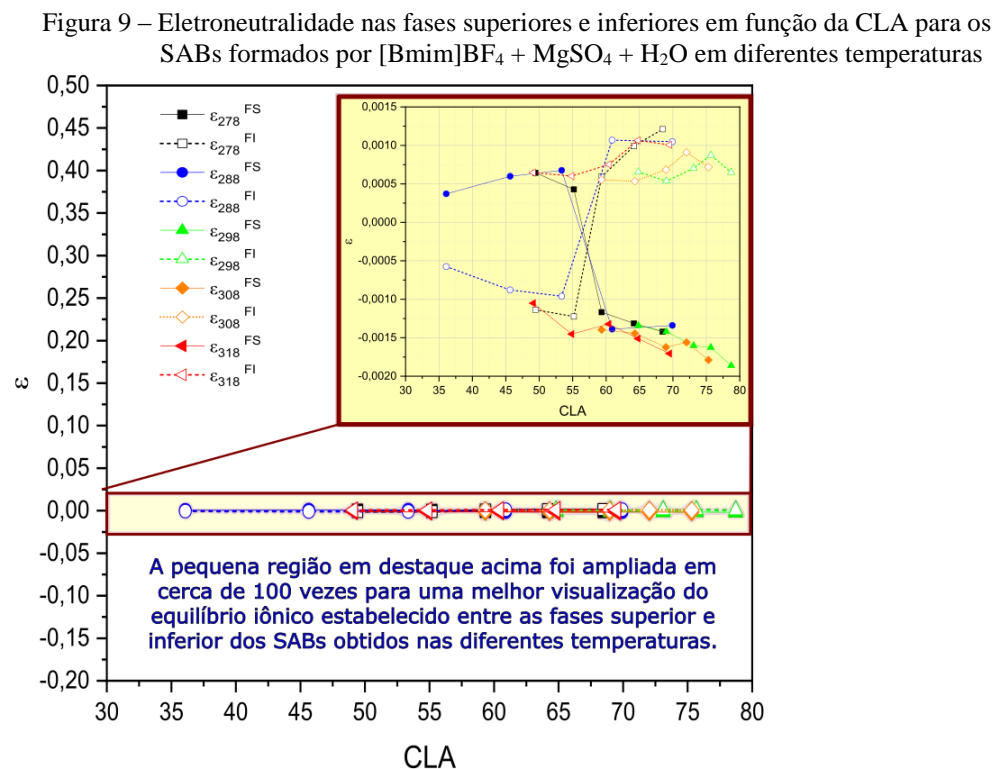
Devido à condição de eletroneutralidade das fases o valor de ε deve ser zero, ou muito próximo de zero, para a situação em que a estequiometria original dos componentes iônicos formadores seja mantida nas fases em equilíbrio. Em outras palavras, caso a determinação experimental quantitativa mostre que exista uma quantidade de x mols de Mg^{2+} numa fase, espera-se que a quantificação do íon SO_4^{2-} nesta mesma fase resulte em um valor igual ou muito próximo ao primeiro (considerando os desvios padrões relacionados aos diferentes métodos empregados na análise quantitativa). Isto deve ser verificado para ambas as fases em equilíbrio e também para os íons $[Bmim]^+$ e BF_4^- caso, como destacado anteriormente, não esteja ocorrendo troca entre os pares iônicos originais no processo de formação dos SABs. Caso contrário, se as determinações experimentais apresentarem dados conflitantes e, ainda, reconhecendo-se a validade do princípio da eletroneutralidade das fases, a única conclusão possível é que esta troca iônica ocorre em extensão apreciável. A condição de avaliação aqui estabelecida é válida para o interior da fase mas não deve ser rigorosamente verdadeira para a interface onde uma diferença de potencial de superfície pode se estabelecer devido a distribuições desiguais de cargas. Contudo, deve-se destacar que esta região é muito menor que o sistema como um todo, e ainda, nas determinações experimentais houve o cuidado de não serem coletadas amostras próximas da interface de forma que os dados experimentais e a discussão aqui conduzida não se referem aos fenômenos na interface propriamente dita.

A margem de incerteza associada a determinação da eletroneutralidade nas fases foi determinada pela equação (13), onde os desvios relativos associados as diferentes medidas foram consideradas e relacionadas quantitativamente com a quantidade de matéria de cada íon presente nas respectivas fases em equilíbrio.

$$u\varepsilon^\alpha \approx \sqrt{\left(\frac{u_r(w_{\text{Bmim}^+})w_{\text{Bmim}^+}^\alpha}{M_{\text{Bmim}^+}}\right)^2 + \left(2\frac{u_r(w_{\text{Mg}^{2+}})w_{\text{Mg}^{2+}}^\alpha}{M_{\text{Mg}^{2+}}}\right)^2 + \left(\frac{u_r(w_{\text{BF}_4^-})w_{\text{BF}_4^-}^\alpha}{M_{\text{BF}_4^-}}\right)^2 + \left(2\frac{u_r(w_{\text{SO}_4^{2-}})w_{\text{SO}_4^{2-}}^\alpha}{M_{\text{SO}_4^{2-}}}\right)^2} \quad (13)$$

Aqui, como na equação anterior, o termo α corresponde à fase superior ou inferior do SAB.

Os resultados observados para este estudo podem ser apresentados na Figura 9 que mostra que não ocorre, em quantidade apreciável, troca entre os pares iônicos dos componentes formadores dos SABs. Comportamento similar também foram observados para SAB baseados em [Bmim]BF₄ e sais sulfato de zinco, níquel⁴¹ e cobre⁴³.



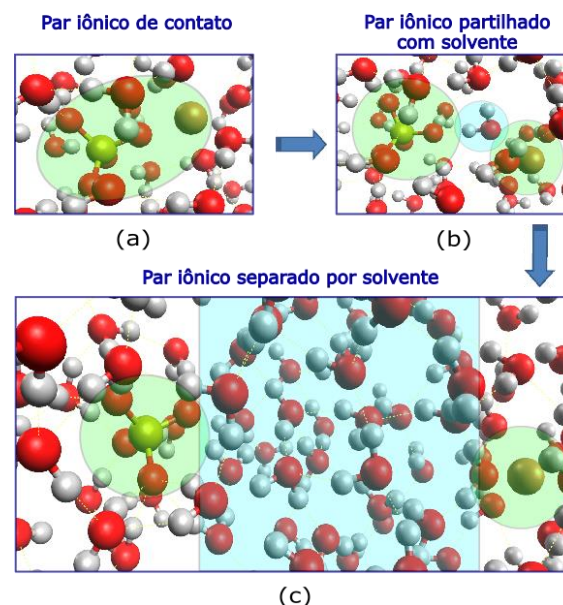
Fonte: do Autor

Nota: A linha contínua e a linha tracejada representam o comportamento observado para as fases superior e inferior, respectivamente.

O estudo sobre a extensão da troca iônica dos pares originais entre as fases dos SABs é condizente com um cenário no microestado em que os pares iônicos originais são preservados em cada fase ao longo do processo de separação de fases. Os resultados fornecem evidência para dois aspectos, o primeiro é que deve existir em ambas as fases uma quantidade apreciável de pares iônicos diretamente interagindo e isto era esperado já que em ambas as fases elevados teores tanto do sal quanto do LI estão presentes. Outro aspecto é que, mesmo nas situações em que os íons se encontram dissociados e separados por uma ou mais esferas de hidratação, os pares de íons do composto original continua interagindo através da uma espécie de atmosfera

iônica que devem apresentar incompatibilidades já novos pares iônicos formados em toda a extensão do microestado refletiria em uma alteração na composição iônica das fases em função das diferenças nas relações estequiométricas dos novos pares em relação aos originais. Roy, S et al ¹⁰⁹ em recente publicação envolvendo a chamada “Teoria de Marcus de par iônico”, discutem a ocorrência de competições dos íons pelas moléculas de água em soluções contendo elevadas concentrações de eletrólitos. Os autores afirmam que essa competição se torna mais acirrada à medida que as concentrações iônicas aumentam conduzindo à uma redução, em média, do número total de moléculas de água envolvidas na camada de hidratação dos íons e forçando-os a formar diferentes tipos de configurações de pares iônicos (pares iônicos de contato, pares iônicos partilhados com solvente e pares iônicos separados por solvente) (Figura 10). Isso é condizente com um mecanismo de distribuição dos componentes entre as fases em que, mesmo dissociados, os pares iônicos originais matem contato próximo numa espécie de atmosférica iônica (teoria do par iônico) que resulta na manutenção da estequiometria dos pares iônicos originais nas respectivas fases.

Figura 10 - Representação esquemática do papel da água na formação e estabilização de pares iônicos provenientes de sal sulfato de cátion bivalente em meio aquoso



Fonte: BONIFÁCIO (2019, P.32) ⁵¹

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

6.3 Termodinâmica da transferência de matéria entre as fases

No presente trabalho, avaliou-se também o comportamento de partição dos componentes de SAB formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água ao longo das linhas de amarração nas diferentes temperaturas. Para tal, determinou-se com base nos dados apresentados na tabela 2 e a equação (14) a razão de distribuição (D_i), de cada um dos cinco componentes entre as fases.

$$D_i = \frac{w_i^{sup}}{w_i^{inf}} \quad (14)$$

Onde os termos w_i^{sup} e w_i^{inf} , referem-se as frações mássicas do componente i nas fases superior e inferior, respectivamente. Com esse parâmetro adimensional é possível avaliar quantitativamente como cada espécie se distribui entre as fases em equilíbrio e ainda, permite avaliar como cada espécie contribui para a variação da energia de Gibbs total de transferência ($\Delta_{tr}G^o$) e, dessa forma, avaliar o equilíbrio material envolvido nos diferentes SAB formados. Contudo, temos que a variação da energia de Gibbs de transferência associada à cada constituinte é dada por,

$$\Delta_{tr}G_i^o = -n_iRT \ln D_i \quad (15)$$

Como a informação experimental da fração mássica de cada componente, em cada fase, foi obtida, é possível determinar a quantidade de matéria de cada uma das espécies envolvidas no equilíbrio e determinar a contribuição de cada constituinte para a variação total da energia de Gibbs de transferência $\Delta_{tr}G_{total}^o$, através da equação,

$$\Delta_{tr}G_{total}^o = \sum_i n_i \Delta_{tr}G_i^o = n \sum_i x_i \Delta_{tr}G_i^o = m \sum_i [w_i/100M_i] \Delta_{tr}G_i^o \quad (16)$$

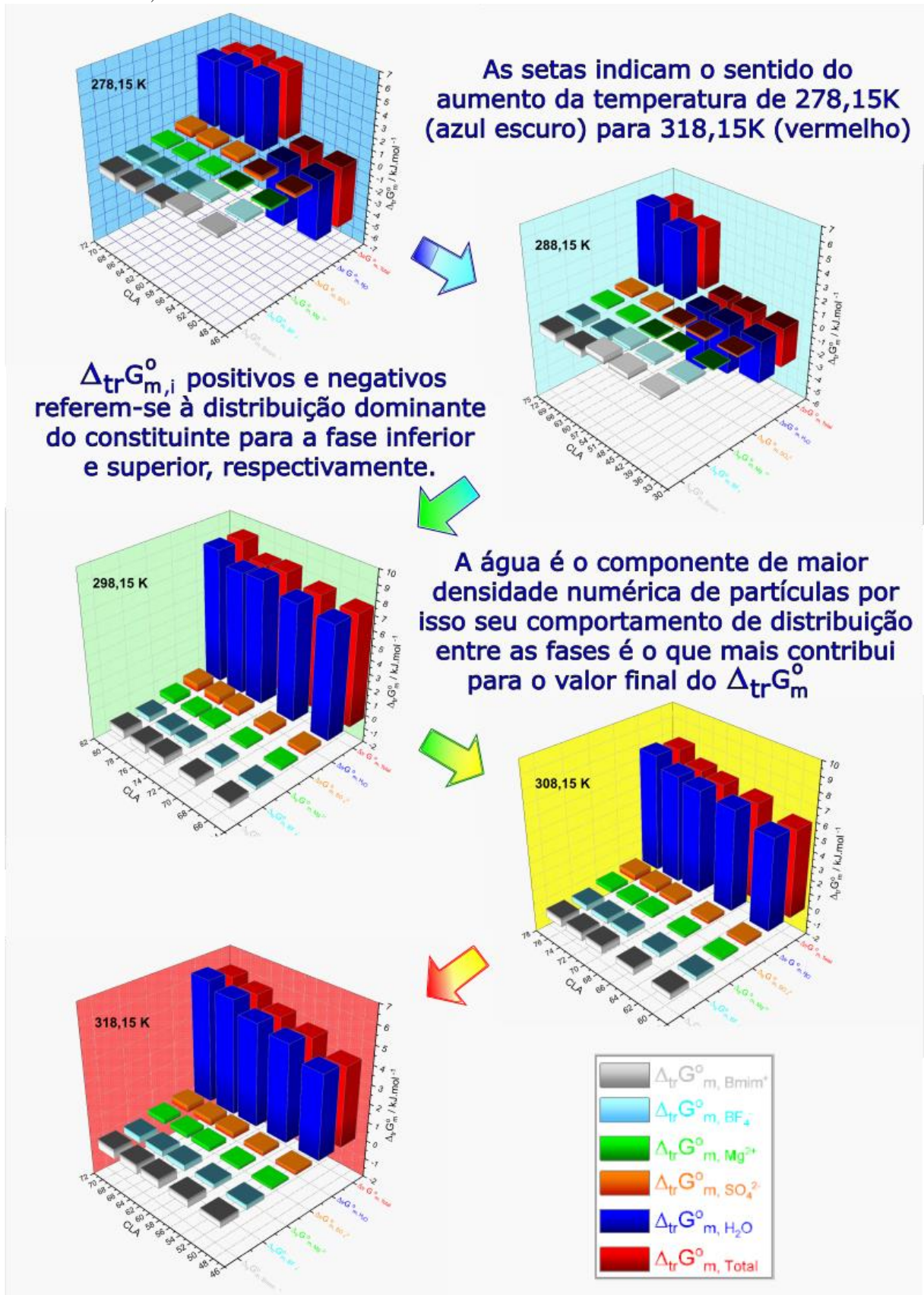
Destaca-se aqui que a composição de mistura de cada componente que leva à formação dos SABs é distinta para cada uma das linhas de amarração consideradas na Tabela 2. Por isso, a equação (16), considera o fator de contribuição dos respectivos componentes para a energia total de Gibbs de transferência em termos das suas massas em cada condição de equilíbrio considerado. Os valores calculados de $\Delta_{tr}G_{total}^o$ foram normalizados para 100g de massa total dos SABs e são mostrados na Tabela 4 e na Figura 11.

Tabela 4- Razão de distribuição(D_i) e variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência dos constituintes ($\Delta_{tr}G_{m,i}^o$) e total ($\Delta_{tr}G_m^o$) relacionado ao equilíbrio estabelecido entre as fases dos SABs formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água nas temperaturas de 278,15 à 318,15 K e pressão atmosférica (≈ 94 kPa)

LA	CLA	D_{Bmim^+}	$D_{BF_4^-}$	$D_{Mg^{2+}}$	$D_{SO_4^{2-}}$	$D_{\text{água}}$	$\Delta_{tr}G_{m,Bmim^+}^o$ / J.mol ⁻¹	$\Delta_{tr}G_{m,BF_4^-}^o$ / J.mol ⁻¹	$\Delta_{tr}G_{m,Mg^{2+}}^o$ / J.mol ⁻¹	$\Delta_{tr}G_{m,SO_4^{2-}}^o$ / J.mol ⁻¹	$\Delta_{tr}G_{m,\text{água}}^o$ / J.mol ⁻¹	$\Delta_{tr}G_m^o$ / kJ.mol ⁻¹
278,15 K												
1	49,42	0,09	0,08	51,38	65,67	1,73	297,19	197,86	-204,52	-328,41	-5009,06	-5,05
2	55,18	0,07	0,08	35,97	174,23	1,88	397,44	242,85	-206,66	-449,98	-5343,82	-5,36
3	59,34	20,28	14,78	0,03	0,01	0,50	-493,12	-275,19	223,41	482,37	5645,47	5,58
4	64,17	18,68	18,66	0,02	0,00	0,46	-559,03	-348,41	255,80	541,85	5767,00	5,66
5	68,46	22,29	17,59	0,02	0,00	0,45	-710,11	-408,97	283,56	612,03	5328,94	5,11
288,15 K												
1	36,09	0,16	0,15	9,27	14,76	1,42	265,80	173,95	-77,08	-140,84	-3181,80	-2,96
2	45,65	0,11	0,11	14,43	24,95	1,59	391,74	243,09	-115,47	-210,39	-3821,03	-3,51
3	53,36	0,08	0,10	17,74	30,55	1,81	496,10	278,66	-141,01	-253,45	-4593,59	-4,21
4	60,91	12,03	15,68	0,03	0,03	0,48	-572,21	-394,72	188,38	284,38	5134,25	4,64
5	69,92	14,89	17,32	0,02	0,02	0,38	-697,84	-459,42	232,67	345,99	6008,89	5,43
298,15 K												
1	64,82	10,88	13,23	0,02	0,02	0,38	-391,06	-263,85	226,87	329,86	7879,92	7,78
2	69,02	13,36	13,27	0,02	0,01	0,34	-498,26	-309,83	228,63	417,06	8087,90	7,93
3	73,10	13,70	16,61	0,01	0,01	0,30	-536,14	-358,87	298,37	446,73	8579,29	8,43
4	75,67	17,62	15,68	0,01	0,00	0,28	-641,86	-383,94	300,68	572,86	8463,25	8,31
5	78,72	17,88	14,95	0,01	0,00	0,25	-645,14	-377,31	371,05	613,67	9306,10	9,27
308,15 K												
1	59,32	9,80	9,99	0,02	0,03	0,44	-445,86	-280,35	185,81	253,31	6395,91	6,11
2	64,30	10,73	11,08	0,02	0,02	0,39	-500,92	-316,63	200,40	292,83	7001,01	6,68
3	68,95	11,41	12,04	0,01	0,01	0,34	-575,43	-366,69	256,39	368,62	7195,34	6,88
4	72,03	12,27	12,27	0,01	0,01	0,31	-624,17	-389,13	263,04	438,66	7469,60	7,16
5	75,31	12,70	13,00	0,01	0,01	0,28	-640,78	-403,14	310,03	477,46	8205,97	7,95
318,15 K												
1	49,11	6,19	8,20	0,05	0,05	0,57	-344,55	-248,05	135,18	206,25	4464,14	4,21
2	54,86	8,67	7,46	0,03	0,04	0,51	-435,65	-252,62	167,94	243,12	5136,85	4,86
3	60,41	8,75	9,29	0,01	0,02	0,46	-491,97	-315,23	252,04	332,25	5418,03	5,20
4	64,79	9,96	9,28	0,02	0,02	0,41	-528,83	-319,56	239,44	364,42	6063,83	5,82
5	69,49	9,15	12,58	0,02	0,01	0,36	-557,91	-397,94	251,49	391,24	6475,35	6,16

Fonte: Do autor

Figura 11 – Variação da energia livre de Gibbs padrão de transferência dos constituintes ($\Delta_{tr}G_{m,i}^o$) e total ($\Delta_{tr}G_m^o$) em função da CLA dos SABs formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + água nas temperaturas de 278,15 à 318,15 K



Fonte: do Autor

Como pode ser observado na Tabela 4 as razões de distribuições obtidas para os respectivos constituintes nas fases mostram que, em geral, a fase enriquecida com o sulfato de magnésio apresenta cerca de 2 à 4 vezes maior teor de água do que aquelas enriquecidas pelo LI. Como esse componente é o que contribui com a maior densidade numérica de partículas para uma dada fase, o equilíbrio de fases é predominantemente ditado pela distribuição dessas moléculas entre as fases em equilíbrio. Isso pode ser verificado nos elevados valores para o $\Delta_{tr}G_{m,água}^o$ obtidos para o processo de transferência das moléculas de água entre as fases que praticamente determina o valor de $\Delta_{tr}G_m^o$, que corresponde à variação de energia de Gibbs padrão molar total de transferência. A Figura 11, particularmente, coloca essa situação de forma muito clara, através da comparação visual do tamanho das respectivas colunas mostradas em azul (relacionada ao componente de energia para a transferência das moléculas de água entre as fases) e em vermelho (relacionado ao componente total de transferência de matéria entre as fases).

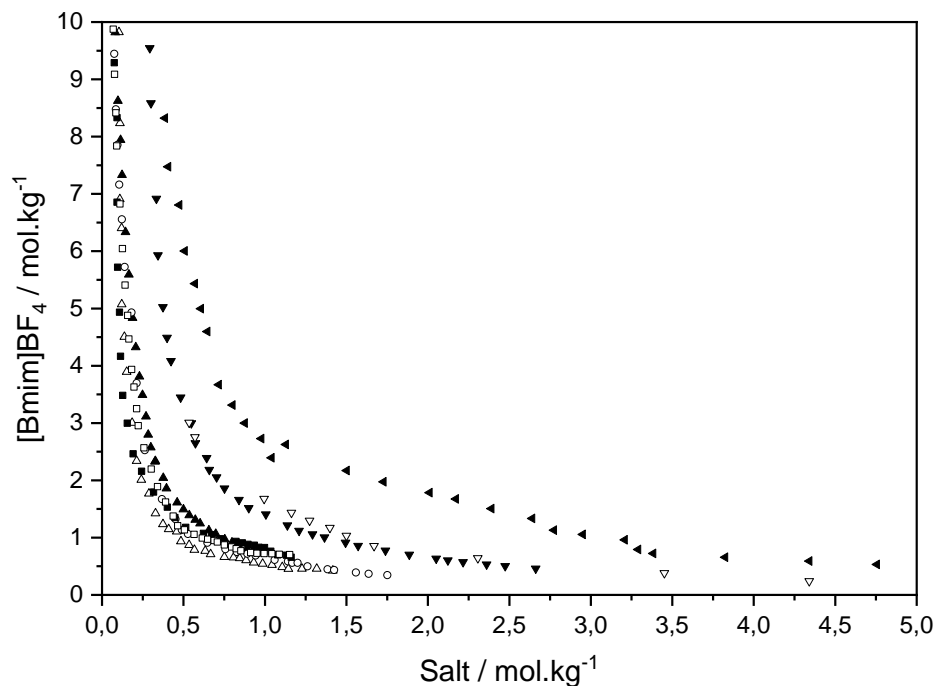
Também é possível verificar tanto na Tabela 4 quanto na Figura 11, que, de forma geral o sentido espontâneo da transferência de material é prioritariamente para a fase inferior. Como na definição da razão de distribuição foi assumido como referência o sentido de transferência de material da fase inferior para superior, a maior parte dos cálculos resultou em valores positivos para o $\Delta_{tr}G_m^o$ (exceto para situações em que ocorre inversão das fases). Como já foi destacado esses valores são praticamente determinados pelo sentido preferencial de distribuição das moléculas de água que é fortemente direcionado para a fase enriquecida no sal sulfato.

6.4 Efeito do cátion

Na Figura 12 foi feita uma comparação na temperatura de 298,15 K entre o posicionamento das curvas de equilíbrio mono-bifásico (curvas binodais) para SABs baseados no [Bmim]BF₄ obtidos com diferentes sais sulfato. Os dados experimentais obtidos no presente foram incluídos nesta comparação. Dessa forma, é possível avaliar a influência do cátion na formação dos respectivos SABs, que reflete numa perspectiva do microestado, o mecanismo de competição desses respectivos cátions pelas moléculas de água de hidratação impactando diretamente na solvatação do líquido iônico e no processo de separação de fases. Os dados considerados para gerar a Figura 12 são relacionados às seguintes misturas: [Bmim]BF₄ + Na₂SO₄ + água¹⁰⁹, [Bmim]BF₄ + (NH₄)₂SO₄ + água¹¹⁰, [Bmim]BF₄ + MnSO₄ + H₂O⁴⁰, [Bmim]BF₄ + Ni₂SO₄ + água e [Bmim]BF₄ + ZnSO₄ + água à 298,15 K⁴¹ e [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O (presente trabalho).

As curvas binodais na Figura 12 são apresentadas em unidades de molalidade de forma a possibilitar a comparação do efeito de cátions monovalentes e bivalentes no processo de separação de fases já que no processo de dissociação eles contribuem com diferentes quantidades de matéria de cátions.

Figura 12 – Comparação das curvas binodais para diferentes cátions para SABs formados por [Bmim]BF₄ + sal sulfato + H₂O à 298.15 K



Fonte: Adaptado de BONIFÁCIO (2019, P.65) ⁵¹

Legenda: (■) MnSO₄⁴⁰; (▼) Li₂SO₄⁴¹; (▲) MgSO₄ (presente trabalho), (Δ) ZnSO₄⁴¹; (○) NiSO₄⁴¹; (◄) (NH₄)₂SO₄¹⁰⁵; (▽) Na₂SO₄¹⁰⁴; e (□) CuSO₄⁴³.

Na Figura 12 pode se observar que o tamanho da área bifásica segue a ordem de: $Zn^{2+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+} \approx Mn^{2+} > Mg^{2+} \gg Li^+ > Na^+ \gg NH_4^+$. Esta escala estabelece, sob o ponto de vista experimental, o complexo mecanismo de hidratação de íons que se estabelece entre as fases desses sistemas nos diferentes SABs. É comum, nos trabalhos envolvendo SABs, descrever esse fenômeno como um efeito *salting out* do sal mais cosmotrópico (sais sulfato, pois são menos volumosos e com maior densidade de carga) em induzir a segregação do sal mais caotrópico (líquido iônico, que por ser mais volumoso e apresentar menor densidade de carga, não reorienta da mesma forma as moléculas de água nas esferas de hidratação ao seu redor) para a fase oposta¹¹¹.

Como pode-se perceber na Figura 12, o cátion Mg²⁺, assim como os demais cátions bivalentes, são bastante efetivos em induzir a separação das fases e portanto a formação dos SABs,

A capacidade do sulfato de magnésio em induzir a segregação do [Bmim]BF₄ nos SABs obtidos, nas diferentes temperaturas, pode ser expressa quantitativamente pelo chamado coeficiente *salting out*, K_S , calculado pela equação de Setschenow¹¹².

$$\ln\left(\frac{C_{LI}^{inf}}{C_{LI}^{sup}}\right) = K_{LI} + K_S(C_{Sal}^{sup} - C_{Sal}^{inf}) \quad (17)$$

Na equação (17), K_{LI} é uma constante que correlaciona o coeficiente de atividade do [Bmim]BF₄ com sua concentração, K_S representa o coeficiente *salting out* do sulfato de magnésio, C_{LI} e C_{Sal} correspondem as concentrações de [Bmim]BF₄ e do sulfato de magnésio expressas em molalidade, respectivamente. Por fim, os sobrescritos *sup* e *inf* referem-se às respectivas fases superiores e inferiores dos SABs. A equação de Setschenow correlaciona o logaritmo da razão entre as molalidades do líquido iônico na fase inferior e superior $\left(\ln\left(\frac{C_{LI}^{inf}}{C_{LI}^{sup}}\right)\right)$ como uma função linear entre a diferença das concentrações do sal presente nessas mesmas fases $(C_{Sal}^{sup} - C_{Sal}^{inf})$ ⁴¹.

O processo de separação de fases pelo efeito *salting out* refere-se à capacidade do sal, presente em concentrações elevadas em uma fase, em induzir a separação de outros componentes da mistura para a fase oposta. Na Tabela 5 são mostrados os parâmetros de ajuste da equação Seteschenow aos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido nas diferentes temperaturas.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste para a equação de Setschenow, regressão linear (R^2) para as linhas de amarração para os SAB formados por [Bmim]BF₄ + MgSO₄ + H₂O em (283,15; 298,15 e 313,15) K

T/K	$K_S/\text{kg mol}^{-1}$	$K_{LI}/\text{kg mol}^{-1}$	R^2
[Bmim]BF ₄ + MgSO ₄ + H ₂ O			
278,15	0,0499	-1,878	0,788
288,15	0,0841	-1,041	0,987
298,15	0,0574	-1,699	0,881
308,15	0,0413	-1,768	0,958
318,15	0,0620	-1,104	0,980

Fonte: Do autor

Observa-se na Tabela 5 que o coeficiente de *salting out* (K_S) entre as temperaturas de 288,15 e 308,15 K tende a diminuir com a elevação da temperatura. Isto está de acordo com o fato de que os íons Mg²⁺ tornam-se menos efetivos em induzir o processo de separação de fases em temperaturas mais elevadas. Esse fato pode ser explicado em termos da menor capacidade dos íons provenientes do sal sulfato em coordenar as moléculas de água ao seu redor (portanto tornam-se menos kosmotrópicos) quando a energia térmica sistema é maior. No entanto, a

correlação entre o termo K_s e a temperatura não é tão clara assim, já que nas temperaturas de 278 e 318K o comportamento não segue a mesma tendência. O efeito de *salting out* pode estar relacionado com o comportamento de inversão de fase observado experimentalmente nos sistemas avaliados, uma vez que quanto mais baixa a temperatura, observa-se uma tendência de aumentar o valor de K_s (maior capacidade de induzir o efeito *salting out* no líquido iônico). Isto permite inferir num mecanismo em que o sal altamente kosmotrópico força moléculas de água nas esferas de hidratação do líquido iônico a migrarem para regiões mais próximas aos íons provenientes do sal sulfato e se coordenarem com eles. Esse fenômeno propagado ao longo da extensão do sistema leva ao processo de separação de fases observados macroscopicamente.

7 CONCLUSÃO

Os dados experimentais do comportamento de fase e de equilíbrio líquido-líquido para o SAB formado por $[Bmim]BF_4 + MgSO_4 + H_2O$ foram obtidos em diferentes temperaturas (278,15, 288,15, 298,15, 308,15, 318,15 K) e 5 distintas linhas de amarração em cada temperatura. Nas temperaturas mais baixas (278,15 e 288,15K) observou-se experimentalmente a ocorrência de inversão de fase nas LAs 1 e 2 e nas LAs 1,2 e 3, respectivamente. O processo de formação dos SABs é favorecido pela diminuição da temperatura e por isso categorizado como sendo um processo exotérmico. Um rigoroso estudo sobre o equilíbrio iônico estabelecido entre as fases em equilíbrio dos SABs sob diferentes condições de controle de composição de mistura e temperatura foi conduzido e levou a concluir que os pares originais dos componentes formadores dos SABs se mantêm, em grande extensão, coesos através de interações eletrostáticas nas suas respectivas atmosferas iônicas. O resultado disso é que não ocorre troca iônica entre os pares originais ao longo do processo de separação de fases. A influência de cátions mono e bivalentes provenientes de diferentes sais sulfatos no processo de segregação de fases foi avaliada e uma escala foi estabelecida como sendo: $Zn^{2+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+} \approx Mn^{2+} > Mg^{2+} \gg Li^+ > Na^+ \gg NH_4^+$. A capacidade dos cátions bivalentes em induzir a formação de SABs é notadamente maior que a dos cátions monovalentes. Por fim, coeficientes de *salting out* para os SABs estudados foram determinados e analisados sobre o ponto de vista da influência da temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 ZHANGA, L. et al. Determination of four acetanilide herbicides in brown rice juice by ionic liquid/ionic liquid-homogeneous liquid-liquid micro-extraction high performance liquid chromatography. **Microchemical Journal**. v. 146, p. 115-120, 2019.
- 2 MASILELAB, M; NDLOVUA, S. Extraction of Ag and Au from chloride electronic waste leach solutions using ionic liquids. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p.102-810,2019.
- 3 JESUS, S.S. et al. Biodiesel purification by column chromatography and liquid-liquid extraction using green solvents. **Fuel**. v.23, p.1123-1130,2019.
- 4 TIGHRINEA, A; et al. Simultaneous extraction and analysis of preservatives and artificial sweeteners in juices by salting out liquid-liquid extraction method prior to ultra-high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**. v. 277, p. 586-594, 2019.
- 5 SAMIR, D. et al. Process modelling, design and technoeconomic Liquid-Liquid Extraction (LLE) optimisation for comparative evaluation of batch vs. continuous pharmaceutical manufacturing of atropine. **Computers and Chemical Engineering**. v. 124, p. 28-42,2019.
- 6 XIANGPIN, L. et al. A process to acquire essential oil by distillation concatenated liquid-liquid extraction and flavonoids by solid-liquid extraction simultaneously from *Helichrysum arenarium* (L.) Moench inflorescences under ionic liquidmicrowave mediated. **Separation and Purification Technology**. v. 209, p.164-174,2019.
- 7 ZHU, J. Z.et al. Liquid-liquid extraction of methanol from its mixtures with hexane using three imidazolium-based ionic liquids. **Chem. Thermodynamics**. v. 138, p.189-195, 2019.
- 8 HIDAYABA, N.N. et al. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. **Minerals Engineering**. v. 121, p.146-157, 2018.
- 9 LI, C. J; TROST, B. M. Green chemistry for chemical synthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 105, p. 13197-13202, 2008.
- 10 HACKL, K; KUNZ, W; Some aspects of green solvents. **Comptes Rendus Chimie**. v. 21 p. 572-580, 2018.
- 11 ZHANG, Y.et al. Decadal changes in emissions of volatile organic compounds (VOCs) from on-road vehicles with intensified automobile pollution control: Case study in a busy urban tunnel in south China. **Environmental Pollution**. v. 233, p.806-819, 2018.
- 12 SCHUUR, B. et al. Green solvents for sustainable separation processes Sprakel. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 18, p. 57-65, 2019.
- 13 IQBAL, M. et al. Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. **Biological Procedures Online**. 2016.
- 14 PHONG, Win Nee. et al. Recovery of biotechnological products using aqueous two phase systems. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 126, n. 3,p. 273-281, 2018.
- 15 Wu, C.et al. Effect of anionic structure on the phase formation and hydrophobicity of amino acid ionic liquids aqueous two-phase systems; **Journal of Chromatography A**. v. 1218, p. 8587-8593, 2011.
- 16 SILVA, D.F.C. et al. Determination of aqueous two phase system binodal curves using amicrofluidic device. **Journal of Chromatography A**. v. 1370, p. 115-120, 2014.
- 17 SALOMA, E. E. et al. Continuous aqueous two-phase systems devices for therecovery of biological products; **food and bioproducts processing**. v. 101, p. 112; 2014.
- 18 JESSOP, Philip G. Searching for green solvents. **Green Chemistry**. v. 13, n. 6, p. 1391-1398, 2011.

- 19 VILLEGAS, P.V. et al. Study of biomolecules partition coefficients on a novel continuous separator using polymer-salt aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**. v. 69-75; 2011.
- 20 CHOW, Y. H. et al. Characterization of bovine serum albumin partitioning behaviors in polymer-salt aqueous two-phase systems. **Journal of bioscience and bioengineering**. 2014.
- 21 AZEVEDO, A.M. et al. Optimisation of aqueous two-phase extraction of human antibodies. **J Biotechnol**. v. 132, p.209-17,2007.
- 22 FRERIX. A. et al. Scalable recovery of plasmid DNA based on aqueous two-phase separation. **Biotechnol Appl Biochem**. v. 42, p. 57-66, 2005.
- 23 CHANDRASEKHAR, J. et al. Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. **Food Bioprod Process**. v. 90, p. 615-23, 2012.
- 24 OSHIMA, T. et al. Selective extraction of histidine derivatives by metal affinity with a copper (II)-chelating ligand complex in an aqueous two-phase system. **Journal of Chromatography B**. v. 990, p.73-79, 2015.
- 25 CHOW, Y. H. et al. Characterization of bovine serum albumin partitioning behaviors in polymer-salt aqueous two-phase systems. **Journal of bioscience and bioengineering**. 2014.
- 26 TOU, B. S. Y. et al. Effect of phase inversion and separation on hepatitis B core antigen extraction from unclarified bacterial feedstock using aqueous two-phase system. **Separation and Purification Technology**. v. 130, p. 45-55, 2014.
- 27 RAMAKRISHNAN.V. et al. Extraction and purification of lipase from *Enterococcus faecium* MTCC5695 by PEG/phosphate aqueous-two phase system (ATPS) and its biochemical characterization. **Biocatal Agric Biotechnol**. v.6, p.19-27, 2016.
- 28 SUMIDA.E. et al. Platelet separation from whole blood in an aqueous two-phase system with water-soluble polymers. **J Pharmacol Sci**. v.101, p. 91-7, 2006.
- 29 NEGRETE.A. et al. Production of adenoviral vectors and its recovery. **Process Biochem**. v. 42; p. 1107-13, 2007.
- 30 FREIRE. MARA.G; Ionic-Liquid- Based aqueous biphasic systems. **Fundamentals and applications**. 2016.
- 31 HE. C; et al. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt, **J. Chromatogr. A**. v.1082, p.143-149, 2005.
- 32 X.Q. Ding. et al. Design of functional guanidinium ionic liquid aqueous two-phase systems for the efficient purification of protein. **Anal. Chim. Acta**. v.815, p. 22-32, 2014.
- 33 ZENG, Q. et al. Extraction of proteins with ionic liquid aqueous two-phase system based on guanidine ionic liquid. **Talanta**. v.116, p.409-416, 2013.
- 34 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.** v.29 ,p. 645-654, 2013.
- 35 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**. v. 847, p. 93-100, 2007.
- 36 LI, C; HAN, J. 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.

- 37 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.
- 38 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.
- 39 WANG, Y. et al. 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.
- 40 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.
- 41 AGUIAR, C. D. et al. Phase behaviour at different temperatures of ionic liquid based aqueous two-phase systems containing {[Bmim]BF₄ + salt sulfate (Zn²⁺ or Ni²⁺) + water} J. **Chem. Thermodynamics**. n. 108 p. 105-117, 2017
- 42 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 ZnSO₄, MgSO₄ and Li₂SO₄ at 298.15 K: Experimental and correlation. **Thermochimica Acta**. n. 557, p. 68-76, 2013.
- 43 BONIFÁCIO, P. L.; et al. Liquid-liquid-solid equilibrium in aqueous two-phase systems based-ionic liquid composed of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and copper sulfate in different temperatures; Federal University of Alfenas (UNIFAL-MG), 2019. No prelo.
- 44 SHULTZ, M. J. et al. Water: A Responsive Small Molecule. **Accounts of Chemical Research**. v. 45, p. 15-22, 2011.
- 45 JUNQUEIRA, M. C.; **Surfactantes como agentes moduladores da partição e formador de novos sistemas aquosos bifásicos**. Tese de doutorado em química- Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2019.
- 46 ROCHA, Willian R. Interações intermoleculares. **Cadernos temáticos de Química Nova na escola**. n. 4, 2001.
- 47 BOYARKIN, O. V. et al. Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations. **Chemical Physics Letters**. v. 568-569, p. 14-20, 2013.
- 48 VIJAYA P, B., KOLANDAIVEL, P., DEEPA, P. A theoretical perspective of the nature of hydrogen-bond types – the atoms in molecules approach. **Molecular Physics**. v. 112, p. 1609-1623, 2013.
- 49 NELSON, D. L., & COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger-7**. Artmed Editora. 2018.
- 50 SHULTZ, M. J. et al. Water: A Responsive Small Molecule. **Accounts of Chemical Research**. v. 45, p. 15-22, 2011.
- 51 BONIFÁCIO, P. L. **Equilíbrio líquido- líquido e estudos das forças motrizes de partição de íons em novos sistemas aquosos bifásicos baseados em líquidos iônicos**. Tese de doutorado em Química (Físico-química). Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2010.
- 52 JAZDŹEWSKA, M. et al. Structural properties of ice in confinement. **Journal of Molecular Liquids**. 2019.
- 53 SANZ, E. et al. Phase Diagram of Water from Computer Simulation. **Physical Review Letters**. v. 92, p. 25, 2004.
- 54 ATKINS, P; **Atkins: Físico-química; tradução Edilson Clemente da Silva; v.1; 8.ed.- Rio de Janeiro: LTC, 2008**

- 55 HUANG, Y. et al. A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of
the lowest-density clathrate s-III. **Science advances**. v.2, n. 2, 2016.
- 56 LIBARDI, P. L. Dinâmica da Água no Solo. v. 61. Edusp. 2005.
- 57 YEE, M. F. et al. Ionic Liquid Aqueous Two-Phase Systems for the Enhanced Paper-
Based Detection of Transferrin and *Escherichia coli*. **Original Research**. v. 41, p. 134-
154, 2018.
- 59 PLECHKOVA, N. V., SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical
industry. **Chem. Soc. Rev.** v. 37, p.123-150, 2008.
- 60 YAU, Y.K. et al. Current applications of different type of aqueous two-phase systems.
Bioresour. Bioprocess. v. 24, p. 754, 2015.
- 61 KOISHI, T. Molecular dynamics study of the effect of water on hydrophilic and
hydrophobic ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.122, p.12342-
12350, 2018.
- 62 RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de líquidos iônicos imidazólios: interações
interiônicas, organização estrutural e efeitos de micro-ambiente**. 173f. Dissertação
de mestrado em Química (Físico-química). Universidade de São Paulo, USP, São
Paulo, 2010.
- 63 YEE, P., SHAH, J. K., MAGINN, E. J. State of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic
Liquids in Aqueous Solutions: Are the Ions Fully Dissociated? **The Journal of
Physical Chemistry B**, v. 117, p. 12556-12566, 2013.
- 64 OPPERMANN, S. et al. Quantification of amino acids and peptides in an ionic liquid
based aqueous two-phase system by LC-MS analysis. **AMB Expr.** v. 124, p. 1243-
1244, 2018.
- 65 SAMPAIO, D. A. Assessment of Sodium Salt Anions (SO_4^{2-} and NO_3^-) Influence on
Caffeine Partitioning in Polyethylene Glycol and 1-Butyl-3- Based ATPS. **J Solution
Chem.** v. 45, p. 1857-1878; 2016.
- 66 BIRDWELL, J.F., et al. Separation of ionic liquid dispersions in centrifugal solvent
extraction contactors. **Sep. Sci. Technol.** v. 41, p. 2205-2223, 2006.
- 67 KAUL, R.H; Aqueous two-phase systems. Methods and protocols. **Humana Press**. v.
51, p. 214-215, New Jersey, 2000.
- 68 GUTOWSKI, K. E. et al. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous
biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle,
metathesis, and separations. **Journal of the American Chemical Society**. v. 125, p.
6632-6633, 2003.
- 69 MARCU, Y. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking.
Chem. Rev. v. 109, p. 1346-1370, 2009.
- 70 MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of
hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. v.
87, p. 2995-2999, 1991.
- 71 MARCUS, Y. The thermodynamics of solvation of ions. Part 2. The enthalpy of
hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1:
Physical Chemistry in Condensed Phases**. v. 83, p. 339-349, 1987.
- 72 MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 6. The standard partial molar
volumes of aqueous ions at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday
Transactions**. v. 89, p. 713-718, 1993.
- 73 OTHMER, D. TOBIAS, P. Liquid-liquid extraction data-the line correlation.
Industrial e Engineering Chemistry. v. 34, p. 693-696, 1942.
- 74 GONZALEZ-TELLO, P. et al. Liquid-liquid equilibrium in the system poly (ethylene
glycol)+ MgSO_4 + H_2O at 298 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v.41, p.
1333-1336, 1996.
- 75 EDMOND, E., OGSTON, A. G. An approach to the study of phase separation in
ternary aqueous systems. **Biochemical Journal**. v. 109, p. 569-576, 1968.

- 76 LIU, Z. S. et al. Mechanism of molecular recognition on molecular imprinted monolith by capillary electrochromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1087, p. 20-28, 2005.
- 77 ZHANG, J. et al. A state-of-the-art review on single drop study in liquid-liquid extraction: Experiments and simulations. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p.76, 2019.
- 78 GRABER. T. A., Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation. **Journal Chemical Engineering Data**, n. 49, p. 1661-1664, 2004
- 79 Beijerinck, M. W; *Zbl. Bakt. II Natur*. v. 627, p. 698, 1896.
- 80 Ostwald, W.; Hertel, R. H.; *Kolloid Z. Z. Polym.* v.47, p.258, 1929.
- 81 DOBRY, A.; KAWENOKI, F.B. Phase separation in polymer solution. **Journal of Polymer Science**. 1947.
- 82 GRABER. T. A., Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation. **Journal Chemical Engineering Data**. n. 49, p. 1661-1664, 2004
- 83 ALBERTSSON, P. A. **Partition of cell particles and macromolecules**. Nova York: Wiley, 1986.
- 84 BRIDGES, N. J., GUTOWSKI, K. E., ROGERS, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). **Green Chemistry**. v. 9, p.177-183, 2007.
- 85 ZHOU, Y. et al. Purification of porcine pancreatic lipase by aqueous two-phase systems of polyethylene glycol and potassium phosphate. **Journal of Chromatography B**. v. 926, p. 77- 82, 2013.
- 86 PALOMARES, M.R; Practical Application of aqueous two- phase partition to process development for the recovery of biological products. **Journal of Chromatography B**, v. 807, p. 3-11, 2004.
- 87 ZASLAVSKY, B. Y. **Aqueous two-phase partitioning**. Nova York: Marcel Decker, 1995.
- 88 WVSOCZANSKA, K. et al. Effect of different organic salts on amino acids partition behavior in PEG-Salt ATPS. **Fluid Phase Equilibria**. v. 456, p. 84 e 91, 2018.
- 89 YIN, G. et al. Phase behavior of aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide + Rb₂CO₃/Cs₂CO₃ + water. **Thermochimica Acta**. n. 566, p. 149-154, 2013.
- 90 MACHADO, P,A,L. **Estudo de sistemas aquosos bifásicos envolvendo sais inorgânicos e o líquido iônico [C₄mim]Cl**. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Alfenas, Alfenas,2013.
- 91 JUNQUEIRA, C, M. **Partição da lipase de *Geotrichum candidum* em sistemas aquosos bifásicos**. Dissertação em Química. Universidade Federal de Alfenas, Alfenas,2014.
- 92 SILVA; L.H.M.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Quim. Nova**, v. 29, n.6, p. 1345-1351, 2006.
- 93 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, n. 125, p. 6632-6633, 2003.
- 94 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 di-sodium hydrogen phosphate. **Journal Chemical Thermodynamics**. v. 42, p. 1071-1078, 2010.
- 95 OPPERMANN, S. et al. Quantification of amino acids and peptides in an ionic liquid based aqueous two-phase system by LC-MS analysis.2018.

- 96 Wu, C. et al. Effect of anionic structure on the phase formation and hydrophobicity of amino acid ionic liquids aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography A**. v.1218, p. 8587-8593, 2011.
- 97 LI, S. et al., Ionic liquid-based aqueous two-phase system, a sample pretreatment procedure prior to high-performance liquid chromatography of opium alkaloids. **Journal of Chromatography B**. v. 826, p. 58-62, 2005.
- 98 LI, C. 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**. v. 653, p. 178-183, 2009.
- 99 PEI, Y. et al. Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. **Separation and Purification Technology**. v. 64, p. 288-295, 2009.
- 100 DOMÍNGUEZ, P, M. et al. (Extraction of biomolecules using) aqueous biphasic systems formed by ionic liquids and aminoacids. **Separation and Purification Technology**. v. 72, p. 85-91, 2010.
- 101 ZAFARANI, M M. T. et al. A new aqueous biphasic system containing polypropylene glycol and a water-miscible ionic liquid. **Biotechnology progress**. v. 28, p. 146-156, 2012.
- 102 YU, Y.K et al. Current applications of different type of aqueous two-phase systems. **Bioresour Bioprocess**. 2015.
- 103 FREIRE, M.G; et al. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. **Chem. Soc.Rev**. v.41, p. 4966-4995, 2012.
- 104 WANG, Y. et al. Separation/enrichment of trace tetracycline antibiotics in water by [Bmim]BF₄+(NH₄)₂SO₄ aqueous two-phase solvent sublation. **Desalination**. n. 266, p. 114–118, 2011.
- 105 AUBREY.E; KOMARMY,J.M; WYATT,G.M; Colorimetric Determination of Magnesium with Eriochrome Black T. **Analytical chemistry**.1952.
- 106 KAUL, A. et al. Kinetics of phase separation for polyethylene glycol–phosphate two-phase systems. **Biotechnology and Bioengineering**. n. 48, p. 246-256,1995.
- 107 ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; et al; Phase Behavior of Aqueous Two-Phase PEG + NaOH System at Different Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**. n. 49, p. 297-300, 2004.
- 108 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.
- 109 ROY, S., BAER, M. D., MUNDY G., Marcus theory of ion-pairing. **Journal of Chemical Theory and Computation**. v.13, p. 3470-347, 2017.
- 110 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.
- 111 TANG, X. et al. The study of phase behavior of aqueous two-phase system containing [Cnmim]BF₄ (n = 2,3,4) + (NH₄)₂SO₄ + H₂O at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, n. 383, p. 100-107, 2014.
- 112 HOFMEISTER, F. et al. **Arch Exp Pathol Pharmacol**. n. 24, p. 247-260, 1888.