

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL - MG

**POLIANA APARECIDA LOPES MACHADO**

**ESTUDO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS ENVOLVENDO SAIS  
INORGÂNICOS E O LÍQUIDO IÔNICO [C<sub>4</sub>mim]Cl**

Alfenas/MG

2016

**POLIANA APARECIDA LOPES MACHADO**

**ESTUDO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS ENVOLVENDO SAIS  
INORGÂNICOS E O LÍQUIDO IÔNICO [C<sub>4</sub>mim]Cl**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Mestre em Química  
pela Universidade Federal de Alfenas. Área de  
concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso

Alfenas/MG  
2016

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

Machado, Poliana Aparecida Lopes.

Estudo de sistemas aquosos bifásicos envolvendo sais inorgânicos e o líquido iônico[C<sub>4</sub>mim]Cl. / Poliana Aparecida Lopes Machado. -- Alfenas/MG, 2016.  
59 f.

Orientador: Luciano Sindra Virtuoso.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2016.  
Bibliografia.

1. Líquidos Iônicos. 2. Equilíbrio líquido-líquido. I. Virtuoso, Luciano Sindra. II. Título.

CDD-541

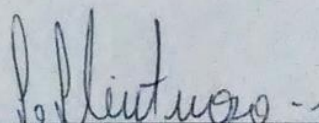
**Poliana Aparecida Lopes Machado**

**“Estudos de sistemas aquosos bifásicos envolvendo sais inorgânicos e o líquido iônico [C<sub>4</sub>mim]Cl”**

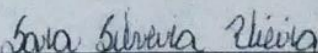
A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovado em: 25/10/2016

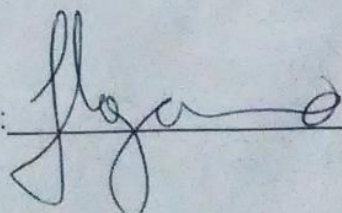
Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Dra. Sara Silveira Vieira  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano  
Instituição: USP

Assinatura: 

**POLIANA APARECIDA LOPES MACHADO**

Aos meus pais Eva Lopes Cordeiro  
Machado e José Saturnino Machado  
Silva pelo apoio incondicional.  
Ao meu noivo Raphael por todo  
apoio e cumplicidade.

Dedico.

## AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de expressar minha gratidão às pessoas que contribuíram e me apoiaram nesta importante etapa em minha vida.

**A Deus**, por me permitir realizar mais um sonho.

**Aos meus pais**, em especial minha mãe Eva por se esforçar tanto para que eu pudesse ter uma educação de qualidade. Amo vocês!

**Ao meu noivo**, Raphael, pelo apoio incondicional e por me mostrar todos esses anos que sem amor a vida não faz sentido.

**À tia Pat**, por me fornecer as ferramentas necessárias para que eu conquistasse meus objetivos e por tantos momentos de incentivo.

**Ao meu irmão Gustavo**, pelo apoio e pelos momentos em que pôs minha capacidade em prova, fato que me instigou a querer ir sempre mais além e me tornar quem eu sou hoje.

**Ao meu irmão João Pedro**, a quem vi nascer, fui babá em alguns momentos e hoje me aconselha, inspira e celebramos juntos nossas conquistas.

**À minha avó, “dona Zezé”**, que apesar de semianalfabeta é de uma sabedoria incomensurável e sempre me incentivou a correr atrás dos meus sonhos.

**A todos os meus familiares**, por torcerem pelo meu sucesso.

**Ao meu orientador Dr. Luciano Sindra Virtuoso**, por ter me aceitado como orientanda e por me proporcionar tantos momentos produtivos: conselhos, aulas de altíssima qualidade, incentivo. Sou imensamente grata por sua confiança, amizade e paciência. Pra mim, um modelo ideal de profissional, meu espelho.

**Ao Prof. Dr. Nelson Lemes** pela imensa contribuição neste trabalho.

**Aos funcionários da UNIFAL** por facilitarem a execução dos experimentos, em especial Bernadete, Carol e Andressa.

**Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas** pela oportunidade oferecida e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

**Aos colegas do grupo Química de Colóides** pela troca de conhecimento e amizade.

**A todos que se consideram meus amigos**, prefiro não citar nomes para não correr o risco de ser injusta. Direta ou indiretamente, todos vocês fizeram parte desta conquista. Sintam-se agradecidos.

*"A mente que se abre a uma nova ideia  
nunca mais volta ao seu tamanho  
original."*

– (Albert Einstein)

## RESUMO

Foram determinados experimentalmente os comportamentos do equilíbrio líquido de SAB formados por cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[C_4mim]Cl$ ) + carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) ou citrato de potássio ( $C_6H_5K_3O_7$ ) + água nas temperaturas de 10,0, 20,0, 25,0, 35,0 e 40,0°C. Nos diagramas constituídos por líquidos iônicos pôde-se avaliar o efeito da temperatura e do ânion inorgânico a partir da separação de fases através da obtenção da curva binodal e de cinco linhas de amarração dos sistemas. Percebeu-se que ao diminuir a temperatura, houve uma ampliação da região bifásica para ambos os sistemas, o que confere uma característica exotérmica aos sistemas sendo o sal  $K_2CO_3$  é melhor formador de SAB do que  $C_6H_5K_3O_7$ . Após a obtenção dos diagramas experimentais para os diferentes SAB os resultados foram ajustados a equações empíricas de modo a obter uma melhor compreensão e controle do comportamento físico-químico desses sistemas, sendo as equações de Othmer-Tobias e Bancroft correlacionadas a linhas de amarração e a equação de Merchuk correlacionada às curvas binodais.

Palavras-chave: Sistemas aquosos bifásicos, líquido iônico, equilíbrio líquido-líquido

## ABSTRACT

The liquid equilibrium behaviors of Aqueous Two-Phase Systems (ATPS) which is formed by chloride 1-butyl-3-methylimidazolium  $[C_4mim]Cl$  + potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ) and potassium citrate ( $C_6H_5K_3O_7$ ) + water through the temperature grades of 10,0, 20,0, 25,0, 35,0 and 40,0°C were determined by experiment. The temperature and inorganic anion effects could be evaluated as from the phase separation through the binodal curve achievement and by five lines of system mooring according to diagrams composed by ionic liquids. As the temperature decreased so the two-phase site expanded for both systems, giving them some exothermic features and showing salt  $K_2CO_3$  as a better former of ATPS than  $C_6H_5K_3O_7$ . After obtaining the experimental diagrams to different ATPS, the results were adjusted to empirical equations in order for obtaining better comprehension and these systems' physical and chemical behavior control. The equations of Othmer-Tobias and Bancroft were related to tie lines and Mechuck's ones related to binodal curves.

Keywords: Aqueous two-phase systems, ionic liquids, liquid-liquid equilibrium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Áreas de aplicação de líquidos iônicos	20
Figura 2 -	Classificação dos surfactantes de acordo com a cabeça polar: (a) não-iônico, (b) aniônico, (c) catiônico, (anfótero).	21
Figura 3 -	Representação de uma solução de surfactante abaixo e acima da CMC.	22
Figura 4 -	Representação de uma solução de surfactante após atingir o ponto nuvem	23
Figura 5 -	Representação de um diagrama de fases em coordenadas (a) triangulares e (b) retangulares.	25
Figura 6 -	Principais etapas da metodologia desenvolvida neste trabalho	30
Figura 7 -	Dados experimentais da curva binodal para os SAB formados por: (a) $C_6H_5K_3O_7$ e (b) $K_2CO_3$ nas temperaturas de (●) 10,0, (▲) 20,0, (*) 25,0, (▲) 35,0 e (●) 40,0 °C. Em (c) apresenta-se uma comparação da posição das curvas binodais para ambos os sistemas nas temperaturas de 10,0 e 40,0 °C onde (●) $K_2CO_3$ e (○) $C_6H_5K_3O_7$ .	32
Figura 8 -	Efeito da temperatura no comportamento de separação de fases para os SAB formados por (a) $K_2CO_3$ e (b) e $C_6H_5K_3O_7$ nas temperaturas de (vermelho)10,0 e (preto) 40,0 °C.	32
Figura 9 -	Representação da solvatação entre as moléculas de água, $[C_4mim]Cl$ e $C_6H_5K_3O_7$ entre as fases.	33
Figura 10 -	Curvas binodais para os sistemas $[C_4mim]Cl + K_2CO_3$ (○) ou $C_6H_5K_3O_7$ (■) + água na temperatura de 25,0°C.	34
Figura 11 -	Comparação entre os dados obtidos e citados na literatura para (a) $C_6H_5K_3O_7$ e (b) $K_2CO_3$ em que (●) e (linhas pontilhadas) representam os dados de composição obtidos neste trabalho e (○) e (linhas cheias) representam os dados de composição citados na literatura a curva binodal citada na literatura	35
Figura 12 -	Comparação entre as linhas de amarração experimentais (●) e previstas (○) pela equação de Othmer-tobias a 25.0°C para os SAB formados por (a) $C_6H_5K_3O_7$ e (b) $K_2CO_3$ .	39
Figura 13 -	Relação entre os parâmetros $a$ e a temperatura.	44

Figura 14 - Curvas binodais experimentais e ajustadas pela equação 14 para os sistemas  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (●) e  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (▲) na temperatura de 25°C. Os ajustes estão representados com símbolos sem preenchimento 45

Figura 15 - Novas curvas binodais previstas para o sistema  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  nas temperaturas de 10,0°C e 40,0°C (○) e comparadas da curva binodal experimental em 25,0°C (■). 46

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Possíveis combinações entre os três constituintes formadores de SAB 18

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Dados de equilíbrio (em percentagem de massa) para o [C <sub>4</sub> mim]Cl (w <sub>1</sub> ) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (w <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> O (w <sub>3</sub> ) nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C	51
Tabela 2 -	Dados da curva de equilíbrio (em percentagem de massa) para o [C <sub>4</sub> mim]Cl (w <sub>1</sub> ) + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (w <sub>2</sub> ) nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C	52
Tabela 3 -	Dados da curva de equilíbrio (em percentagem de massa) para o [C <sub>4</sub> mim]Cl (w <sub>1</sub> ) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (w <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> O (w <sub>3</sub> ) nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C	53
Tabela 4 -	Dados de equilíbrio (em percentagem de massa) para o [C <sub>4</sub> mim]Cl (w <sub>1</sub> ) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (w <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> O (w <sub>3</sub> ) nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C	54
Tabela 5 -	Parâmetro de Othmer-Tobias para as linhas de amarração correspondentes as cinco temperaturas de estudo	37
Tabela 6 -	Dados da curva de equilíbrio (em percentagem de massa) para o [C <sub>4</sub> mim]Cl (w <sub>1</sub> ) + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (w <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> O (w <sub>3</sub> ) na temperatura de 25,0°C	38
Tabela 7 -	Novos valores encontrados para os parâmetros e coeficientes de correlação, R, para a equação de OT ao inserir erros sistemáticos multiplicativos	40
Tabela 8 -	Novos valores encontrados para os parâmetros e coeficientes de correlação, R, para a equação de OT ao inserir erros sistemáticas aditivos	41
Tabela 9 -	Novos valores encontrados para os parâmetros e coeficientes de correlação, R, para a equação de OT ao inserir erros aleatórios em que $\Delta n_1$ , $\Delta k_1$ e $\Delta R^2$ indicam a variação	42
Tabela 10 -	Parâmetros do ajuste da equação 13 e erros relativos médios para as diferentes curvas binodais	43
Tabela 11 -	Parâmetros do ajuste da equação 14 e resíduo quadrático para as diferentes curvas bimodais	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

[C <sub>4</sub> mim]Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Citrato de Potássio
CLA	Comprimento da linha de amarração
C <sub>n</sub> DHAB, <i>n</i> = 12, 14, e 16	N-alkuil-N, N-dimetil-N- (2-hidroxiopropil)
ELL	Extração líquido-líquido
H <sub>2</sub> O	Água
ILA	Inclinação da Linha de Amarração
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Potássio
LA	Linha de amarração
LI	Líquidos Iônicos
PEG	Polietilenoglicol
PVA	Acetato de polivinila
SAB	Sistemas Aquosos Bifásicos
Triton X-100	4-(1,1,3,3-tetrametilbutilfenil-polietileno glicol)
SABLI	Sistemas Aquosos Bifásicos formados por líquidos iônicos
W <sub>i</sub>	Fração Mássica de <i>i</i>
w <sup>I</sup>	Fração mássica na fase inferior de cada componente
w <sup>S</sup>	Fração mássica na fase superior de cada componente

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
2.1	SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS	17
2.2	CONSTITUINTES DOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS	18
<b>2.2.1</b>	<b>Polímeros</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Líquidos Iônicos</b>	<b>19</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Surfactantes</b>	<b>21</b>
2.2.3.1	Ponto Nuvem	22
2.3	DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES	24
2.4	ASPECTOS TERMODINÂMICOS DOS SAB	26
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>28</b>
3.1	OBJETIVOS GERAIS	28
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
4.1	REAGENTES	29
4.2	TITULAÇÃO TURBIDIMÉTRICA	29
4.3	CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE	30
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>31</b>
5.1	EFEITO DA TEMPERATURA	31
5.2	EFEITO DO ÂNION INORGÂNICO NO EQUILÍBRIO DAS FASES.	33
5.3	REPRODUTIBILIDADE DOS DADOS	34
5.4	CORRELAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO	36
5.5	PREVISÕES DE NOVAS LINHAS DE AMARRAÇÃO	38
5.6	SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA DA EQUAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS	40
<b>5.6.1</b>	<b>Erros sistemáticos multiplicativos</b>	<b>40</b>
<b>5.6.2</b>	<b>Erros sistemáticos aditivos</b>	<b>41</b>
<b>5.6.3</b>	<b>Erros sistemáticos aleatórios</b>	<b>42</b>
5.7	AJUSTE DAS CURVAS BINODAIS	43
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>48</b>
	<b>APÊNDICE</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido o número de pesquisas acadêmicas e industriais voltadas ao desenvolvimento de metodologias menos agressivas ao ambiente, de forma a gerar processos menos poluentes, mais seguros e economicamente viáveis (NAMEROFF; GARANT; ALBERT, 2004). Um dos principais objetivos do desenvolvimento dessas técnicas de interesse químico e biotecnológico é a purificação e extração de biomateriais, como proteínas, vírus e células. Dentre as técnicas mais utilizadas, ressalta-se a cromatografia, eletroforese e sistemas de extração líquido-líquido, sendo o contato entre fases imiscíveis uma característica em comum entre elas. A extração líquido-líquido (TOU et al., 2014) é a técnica mais utilizada dentre as citadas, pois permite o uso de grande número de diferentes solventes e agentes de extração, possibilitando que vários analitos sejam separados, pré-concentrados e purificados (PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN ; HALVORSEN, 2000). Porém estas técnicas apresentam desvantagens com relação ao uso de solventes orgânicos que, geralmente, são tóxicos, cancerígenos e inflamáveis, o que não condiz com os princípios da Química Verde, ciência voltada ao desenvolvimento de processos mais sustentáveis (LENARDÃO et al., 2003). Além disso, solventes orgânicos não são favoráveis a obtenção de compostos biotecnológicos no sentido de preservar sua atividade, pois se difere drasticamente do meio natural das biomoléculas que é o meio aquoso e podem conseqüentemente gerar alteração na conformação desses materiais.

Uma alternativa promissora para substituir este tipo de extração são os sistemas aquosos bifásicos (SAB), que, normalmente, são sistemas em que as duas fases são constituídas majoritariamente por água. Esta característica peculiar presente nesses sistemas permite que ambas as fases guardem semelhanças físico-químicas com o meio aquoso presente nos seres vivos e conseqüentemente dos biomateriais. Além disso, seus constituintes são comercialmente acessíveis e a possibilidade de reutilização dos materiais formadores reduzem o custo da sua aplicação.

SAB tem sido utilizados para extrair compostos como vírus, ácidos nucleicos e proteínas (CHOW et al., 2014); (TOU et al., 2014), compostos orgânicos e inorgânicos (MADEIRA et al., 2013 ; SHOW et al., 2013) e íons (OSHIMA; OSHIMA; BABA, 2015). Eles são formados por 3 componentes sendo os sistemas clássicos constituídos por água, sal e polímero, no qual a fase superior se concentra no polímero e a fase inferior se concentra em sal, determinando as propriedades distintas entre as fases necessárias para a segregação.

Entretanto é possível encontrar outras combinações relatadas na literatura como, por exemplo, água-polímero-polímero (GROßMANN et al., 1995), água-polímero-surfactante (LIU; WU ; DAI, 2012), água-surfactante-sal (SALABAT; MOGHADAM ; FAR, 2010) e mais recentemente sistemas envolvendo líquido iônico e surfactantes tem despertado o interesse de muitos pesquisadores visto que são potenciais solventes para muitos solutos (CLÁUDIO et al., 2010), além de ocasionarem uma melhoria da estabilidade de biomoléculas, maior seletividade do produto, pouca formação de emulsão, separação de fases rápida, extração de alta eficiência e suave ambiente biocompatível (WELTON, 1999).

Neste trabalho, escolheu-se utilizar o líquido iônico [C<sub>4</sub>mim]Cl uma vez existem poucos relatos na literatura envolvendo esse constituinte e, mesmo os citados, tem seus estudos limitados, apresentando poucos dados para o equilíbrio líquido-líquido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica relata sobre a origem dos sistemas aquosos bifásicos, seus principais constituintes, a interpretação dos diagramas de fase e os fundamentos termodinâmicos que regem estes sistemas.

### 2.1 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS

SAB são formados quando dois compostos hidrofílicos como polímeros são misturados acima de certa concentração crítica resultando em duas fases imiscíveis, onde o maior constituinte é a água (GARZA-MADRID et al., 2010).

Os SAB foram descobertos no século XIX por Beijerinck quando ele observou que da mistura de soluções de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel em determinadas faixas de temperatura e composição havia a formação de misturas turvas que após o repouso separavam-se espontaneamente em duas fases. Ele constatou que a fase mais densa era enriquecida com ágar (ou amido) e a fase superior em gelatina, sendo a água o componente majoritário em ambas as fases. Contudo, somente nos anos 50 com os trabalhos de Albertson deram ao SAB a importância no âmbito de sua aplicação para processos de partição e extração de proteínas pelo fato de serem constituídos majoritariamente por água e desde então a tendência para as biomoléculas particionarem preferencialmente em uma das fases dos SAB tem sido estudada extensivamente desde sua aplicação inicial nesta época (ALBERTSSON et al., 1990). Mais tarde, nos anos 80, estudos sobre SAB mostraram também sua eficiência para uso na extração não só de compostos orgânicos e inorgânicos como também de íons (AKAMA ; SALI, 2002). Com as crescentes descobertas e possibilidades de aplicações em áreas distintas envolvendo os SAB, desencadeou-se na comunidade científica um grande interesse nestes sistemas, e promoveram assim novos e detalhados estudos sobre o seu comportamento como também a descoberta de novos sistemas (VENTURA et al., 2012; FREIRE et al., 2011; WU et al., 2015).

## 2.2 CONSTITUINTES DOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS

Há várias combinações possíveis entre os constituintes de um SAB como verificado no Quadro 1.

Quadro 1: Possíveis combinações entre os três constituintes formadores de SAB.

Tipos de SAB		Constituintes	Referência
Polímero + Polímero		PEG/Dextrana	(GÜNDÜZ ; KORKMAZ, 2000)
		PEG/PVA	(PESSOA JUNIOR ; KILIKIAN, 2005)
		PEG/Poli ácido acrílico	(SARAVANAN et al., 2008)
Polímero + Sal		PEG/Sulfato de Magnésio	(DE OLIVEIRA et al., 2009)
		PEG/Sulfato de sódio	(ALVARENGA et al., 2014)
Surfactante + Surfactante		( <i>C<sub>n</sub>DHAB</i> , <i>n</i> = 12, 14, e 16)/ dodecil sulfato de sódio (SDS)	(HE et al., 2013)
Surfactante + Sal		Triton X-100/citrato de sódio	(SALABAT et al., 2010)
Líquidos Iônicos + Sais		([Bmim]BF <sub>4</sub> /sulfato de manganês	(ALVARENGA et al., 2013)
Líquidos Iônicos + Polímeros		Polipropileno glicol P400 (PPG)/[C <sub>2</sub> mim]Br	(ZAFARANI-MOATTAR; HAMZEZHARDEH ; NASIRI, 2012)
Líquidos Iônicos + Carboidratos		[C <sub>4</sub> mim]Cl/D-Maltitol	(FREIRE et al., 2011)
Líquidos Iônicos + Aminoácidos		[C <sub>4</sub> mim]Cl/L-Lisina	(DOMÍNGUEZ-PÉREZ et al., 2010)

Fonte: do autor

### 2.2.1 Polímeros

Os SAB que possuem polímeros como um de seus constituintes são os mais citados na literatura, pois desde os estudos iniciais em partição estes são conhecidos por terem a capacidade de estabilizar estruturas particuladas e com atividades biológicas (ALBERTSSON et al., 1986). O polietilenoglicol (PEG) está entre os polímeros mais utilizados em SAB devido a seu baixo custo além de possuir diferentes massas molares que aumentam significativamente as possibilidades de combinações. Por exemplo, a literatura relata SAB que contém PEG 2000 (MÜNDGES; ZIEROW; ZEINER, 2015), PEG 4000 (MURUCHI; GALLEGUILLOS; JIMENEZ, 2015), PEG 1500 (DOOZANDEH et al., 2012), PEG 6000 (DOOZANDEH et al.,

2012) PEG 8000 (SILVÉRIO et al., 2016), PEG 10000 (DA SILVA et al., 2015).

Os estudos que citam o efeito da massa molar do PEG relatam que quanto maior for a massa molar do polímero constituinte do SAB para uma determinada composição de fases, menor será a concentração necessária desse mesmo polímero, ou seja, há uma maior segregação de fases e conseqüentemente um aumento da região bifásica. Isso se deve a maior hidrofobicidade de polímeros que contém maior massa molar que favorecem o efeito salt out (SADEGHI ; JAHANI, 2012).

### 2.2.2 Líquidos Iônicos

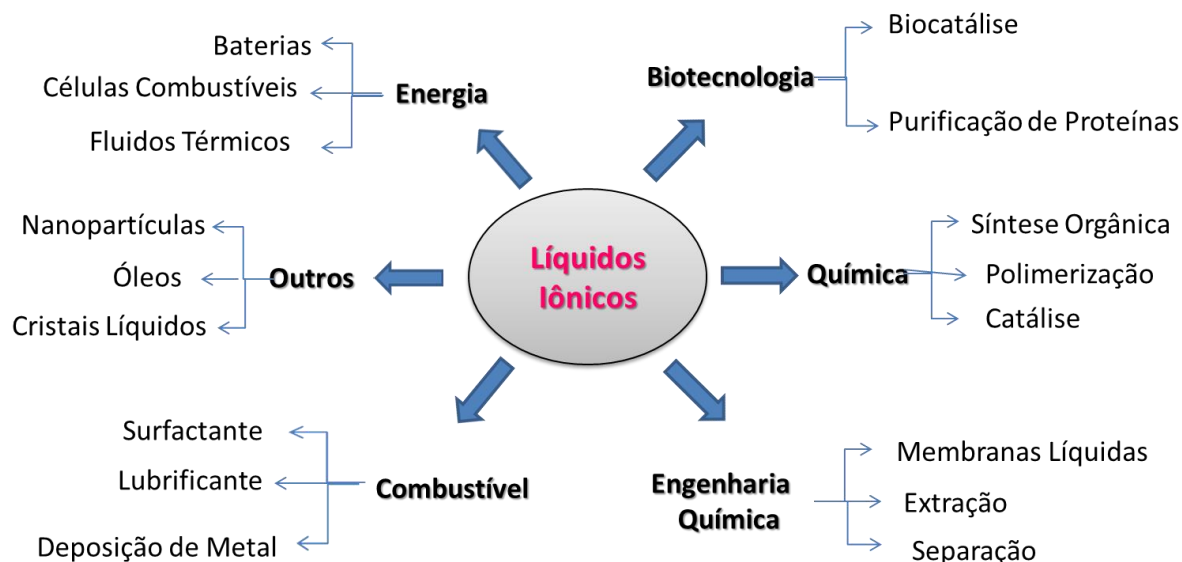
De acordo com a definição de Dupont líquidos iônicos são compostos com ponto de fusão inferior a 100°C formados inteiramente por íons, apresentando estruturas supramoleculares auto-organizadas tridimensionalmente (DUPONT; DE SOUZA ; SUAREZ, 2002).

Há referências destes compostos desde 1914, quando Paul Walden relatou as propriedades físicas de nitrato de etilamônio ( $\text{NO}_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]$ ), o qual é formado pela reação de etilamina com ácido nítrico concentrado com um ponto de fusão de 12,0°C. Em 1948 Hurley patenteou o primeiro líquido iônico formado por cloraluminato de alquilpiridínio utilizado em eletrólise, para redução de cátions de alumínio para uso em revestimento (MONIRUZZAMAN et al., 2010). Durante os anos seguintes numerosos estudos eletroquímicos sobre os LI foram realizados, mas foi somente na década de 90 que despertou-se um interesse geral por líquidos iônicos como pode-se verificar na Figura 1.

Desde 2003, com o trabalho pioneiro de Gutowski e colaboradores (GUTOWSKI et al., 2003), líquidos iônicos que apresentam solubilidade em água tem sido usados para preparar novos SAB que possuem características vantajosas em relação a outros componentes formadores, tais como, sua não inflamabilidade, negligenciável pressão de vapor, o que os torna ambientalmente seguros, além de estabilidade química e térmica, e grande força como solvente (HAN ; ARMSTRONG, 2007). Além destas características, os LI apresentam muitas variações em seus cátions e ânions, o que proporciona infinitas possibilidades de combinações. Tal fator torna os SAB formados por estes sais uma área de pesquisa promissora, pois amplia imensamente a possibilidade de descobrir novos diagramas de fase e posteriormente aumentar a gama de possíveis espécies à serem purificadas e extraídas. Eles podem apresentar caráter

hidrofóbico, o que gera uma fase líquida imiscível em meios aquosos (TOMÉ et al., 2010) ou caráter hidrofílico, que mostraram-se mais eficazes na extração de biomoléculas pelo uso de SAB incorporando LIs hidrofílicos (CLÁUDIO et al., 2010; LOUROS et al., 2010).

Figura 1 - Áreas de aplicação de líquidos iônicos



Fonte: do autor

Devido ao aumento de possíveis combinações tem aumentado significativamente o número de publicações de SAB envolvendo líquido-iônicos (SABLI). A maioria dos trabalhos envolvendo estas matérias se concentra no levantamento de diagramas de fases para avaliar como variações no tamanho da cadeia do cátion orgânico no líquido iônico (BRIDGES; GUTOWSKI ; ROGERS, 2007), no ânion (DEIVE; RIVAS ; RODRÍGUEZ, 2011), troca do sal (YU et al., 2011; SINTRA et al., 2014) YU *et al.*, 2012) e mudanças de temperatura (ZHANG et al., 2007) afetam o equilíbrio termodinâmico entre as fases, além de processos de partição/purificação/separação (WU; ZHANG ; WANG, 2008; ALMEIDA et al., 2014; FLIEGER ; CZAJKOWSKA-ŻELAZKO, 2015; PEREIRA et al., 2015).

Dentre as áreas de aplicação de SABLI citados na literatura destaca-se a purificação de analitos, como pequenas moléculas orgânica (RUIZ-ANGEL et al., 2007), fármacos (LI et al., 2009), alcaloides (LI et al., 2005), aminoácidos (ZAFARANI-MOATTAR et al., 2012) proteínas (PEI et al., 2009), esteróides (LI et al., 2009), compostos aromáticos (ZHANG; DENG ; CHEN, 2010) e metais (AKAMA et al., 2002). Os principais líquidos iônicos utilizados como constituintes em sistemas aquosos bifásicos são [C<sub>4</sub>mim]Cl (LI et al., 2005), [Bmim]BF<sub>4</sub> (LI et al., 2009), [C<sub>4</sub>mim]Br (PEI et al., 2009), [C<sub>4</sub>mim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (DOMÍNGUEZ-PÉREZ et al., 2010), [Bmim]BF<sub>4</sub> (ALVARENGA et al., 2013), [Bmim]Br (ZAFARANI-MOATTAR et al., 2012) e [N<sub>4444</sub>]Br (AKAMA et al., 2002), que são combinados com

aminoácidos (DOMÍNGUEZ-PÉREZ et al., 2010), carboidratos (FREIRE et al., 2011), polímeros (ZAFARANI-MOATTAR et al., 2012) sais inorgânicos (PRATIWI et al., 2015), além de misturas quaternárias envolvendo líquido-iônico + sais inorgânicos + polímeros + água (PEREIRA et al., 2010).

Além das aplicações em SAB, os líquidos iônicos tem sido explorados em outras áreas, tais como, sínteses (FUKUSHIMA et al., 2003), catálise (DE SOUZA; DUPONT ; SUAREZ, 2002), separação cromatográfica (DING et al., 2002), processos eletroquímica (ZHAO; XIA ; MA, 2005) e processos de extração (LIU et al., 2005).

### 2.2.3 Surfactantes

Os surfactantes, ou tensoativos, são constituídos por moléculas orgânicas anfífilas que apresentam em sua estrutura uma calda hidrofóbica que contém de 8 a 18 átomos de carbono e extremidade hidrofílica que pode estar carregada ou não. Dessa forma estes compostos podem ser classificados de acordo com a natureza da região hidrofílica que pode ser não iônica, catiônica, aniônica ou anfótera (ou zwitteriônica) (TANFORD, 1980). A Figura 2 representa cada uma dessas formas possíveis de surfactantes.

Figura 2 - Classificação dos surfactantes de acordo com a cabeça polar: (a) não-iônico, (b) aniônico, (c) catiônico, (anfótero).



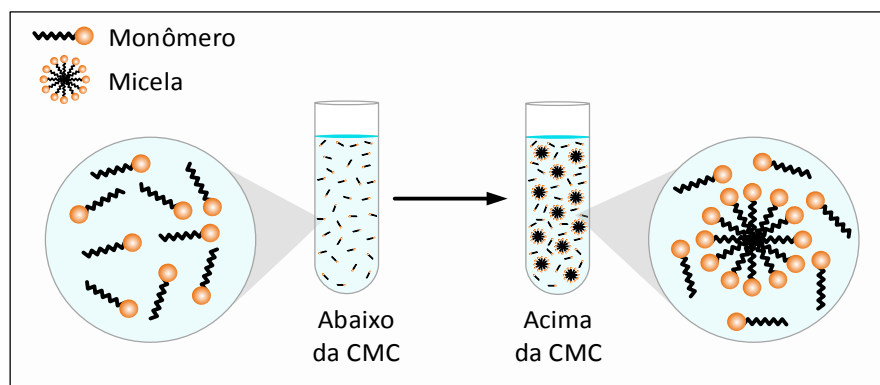
Fonte: adaptado de ROCHA, 2013

Em soluções aquosas diluídas, os surfactantes geralmente são encontrados na forma de monômeros. Porém quando atingem determinada concentração, suas propriedades físico-químicas mudam abruptamente gerando intensa diminuição da turbidez e da condutividade

molar, quando utilizado surfactante iônico. Também ocorrem mudanças na tensão superficial que antes sofria uma redução gradativa e a partir dessa concentração, passa a ser constante. A concentração em que ocorrem todas essas mudanças é específica para cada surfactante e está diretamente relacionada a formação de agregados e é chamada de concentração micelar crítica (CMC) (RANGEL-YAGUI; PESSOA-JR ; BLANKSCHTEIN, 2004).

Quando a concentração do surfactante aumenta acima da CMC, monômeros de surfactante se unem para formar aglomerados de tamanho coloidal. Dessa forma haverá um equilíbrio envolvendo os agregados formados e os monômeros que permanecem dispersos em solução (LIU; NIKAS ; BLANKSCHTEIN, 1996), Figura 3.

Figura 3 - Representação de uma solução de surfactante abaixo e acima da CMC.



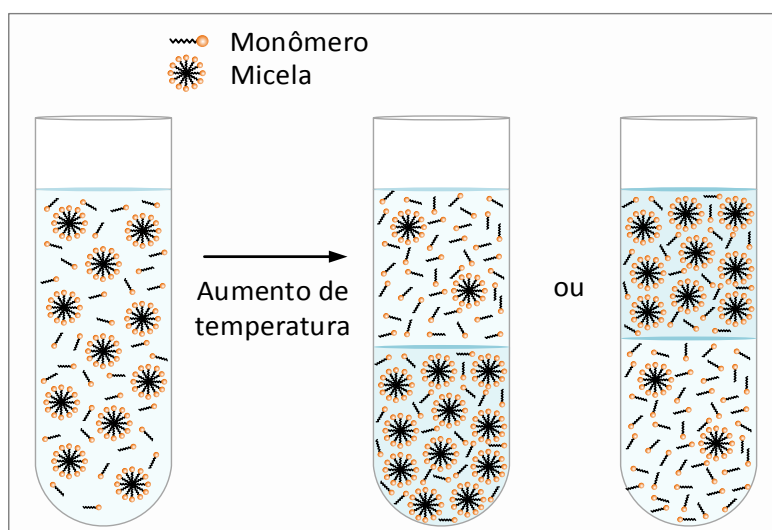
Fonte: do autor

Esse comportamento das soluções de surfactantes pode ser explicado de acordo com os princípios da termodinâmica clássica.

### 2.2.3.1 Ponto Nuvem

Os surfactantes em geral possuem comportamento isotrópico em solução, ou seja, suas propriedades mecânicas são as mesmas em todas as direções. Porém, ao elevar a temperatura de qualquer solução constituída por surfactantes atinge-se o chamado ponto nuvem. A partir dessa temperatura a solução passa a ter comportamento anisotrópico e separa-se em duas fases como ilustra a Figura 4.

Figura 4 - Representação de uma solução de surfactante após atingir o ponto nuvem



Fonte: do autor

No caso dos surfactantes não iônicos a segregação de fases representada na Figura 4 pode ser explicada em termos do grau de hidratação dos grupos oxietileno que constituem a região polar desses tensoativos e também ao efeitos estéricos que podem dificultar a formação de agregados. A redução da solubilidade da molécula promove a separação de fases que pode ser constatada em um primeiro momento pela turvação da solução em função da maior agregação do surfactante.

Outros fatores também podem influenciar no aumento ou na diminuição do ponto nuvem, como, por exemplo, a adição de outros constituintes ao sistema. A literatura relata vários trabalhos de adição de eletrólitos (SANTOS-EBINUMA et al., 2013), e polímeros (PATEL et al., 2015). A influência do eletrólito, ou polímero, no ponto nuvem depende da capacidade de hidratação de cada íons em solução. Íons com baixa capacidade de hidratação são chamados caotrópicos e elevam a temperatura do ponto nuvem pois geram uma organização mais coesa das moléculas de água, o que promove uma melhor solvatação dos monômeros do surfactante. Esse fenômeno também é conhecido como efeito salting-in. Já os íons com alta capacidade de hidratação são chamados de cosmotrópicos. Estes promovem a redução das ligações de hidrogênio que envolvem as moléculas de água e consequentemente desidratam os grupos oxietileno presentes em surfactantes da família no triton, o que leva a redução na solvatação das moléculas de monômeros, gerando a segregação de fases. Esse fenômeno é conhecido como efeito salting-out (DA SILVA, LOH; 2006).

A descrição dos SABM surge na literatura especializada em 1998 com o trabalho de Qiao e Eastal que estudam as interações entre polietilenoglicol e triton tendo como ponto de

partida uma análise da mudança ponto nuvem do triton com a variação da massa molar e concentração do polímero. Mais recentemente, em 2012, Yang Liu et. al. relatou o uso de SABM formado por Triton X-100 e PEG 20.000 para a separação de aminoácidos de origem animal. Além disso, verificam-se dois trabalhos de aplicação de SABM formados por Triton X-114 + bissulfito de sódio + água e por Triton X100/X114 + PDS + água, respectivamente, que foram utilizados para extração do caldo fermentativo e purificação do ácido clavulânico, um dos principais antibióticos clínicos existentes (SANTOS et al., 2011; SILVA et al., 2015).

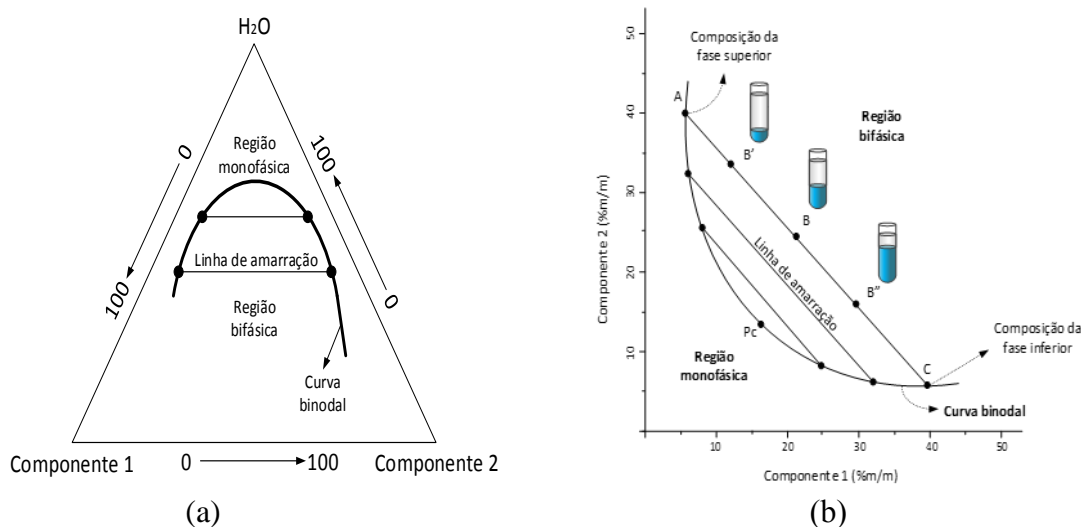
Em 2014, Blanco et. al., utilizaram SABM formado por Triton X-102 para realizar estudos sobre a região onde o sistema se apresenta em duas fases de misturas de sulfato de sódio/tiosulfato de sódio + Triton X-102 + água nas temperatura entre 288,15 K e 318,15 K e a influência da natureza do ânion que compunha o sal. Em 2013, Milosevic et. al., também realizaram estudos sobre a substituição do sal formador de sistema aquoso bifásico micelar por outros componentes, como polímeros e líquidos-iônicos.

### 2.3 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES

Para interpretação do diagrama de fase de um SAB é necessário conhecer o comportamento das fases no sistema através dos diagramas de equilíbrio das fases para os componentes de estudo, nos quais as composições dos constituintes para a separação das fases são determinadas. Esta representação gráfica dos dados nos permite inferir informações relevantes sobre as características do sistema (WANG et al., 2015). A Figura 4 apresenta duas formas típicas de representação do diagrama de fase, o diagrama ternário (Figura 4a) e o retangular (4b). Observa-se que a curva binodal também conhecida como curva de equilíbrio líquido-líquido delimita as composições de mistura que levam à obtenção de um sistema homogêneo daquelas que se separam em 2 fases, sob temperatura e pressão constantes.

Também pode ser observado na Figura 5 a existência das chamadas linhas de amarração (LA) que são aquelas que ligam pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio, ressaltando que um conjunto de pontos que se situa na região bifásica e que esteja em uma mesma linha de amarração fornece as fases que possuirão propriedades termodinâmicas intensivas iguais, como por exemplo, densidade, volume molar, entalpia molar, e as propriedades extensivas diferentes como massa, volume, etc (DA SILVA ; LOH, 2006).

Figura 5 - Representação de um diagrama de fases em coordenadas (a) triangulares e (b) retangulares.



Fonte: do autor

A fim de se estudar a separação de fases em SAB, faz-se uso de uma medida numérica de referência para a composição das fases. O comprimento da linha de amarração, usualmente referido como CLA, é um valor empírico adequado para a utilização como tal medida e pode ser calculado pela equação 1.

$$CLA = [(w_1^S - w_1^I)^2 + (w_2^S - w_2^I)^2]^{1/2} \quad (1)$$

onde  $w_1^S$  e  $w_1^I$  representam a composição em fração mássica dos componentes 1 nas fases superiores e inferiores respectivamente e de forma análoga  $w_2^S$ ,  $w_2^I$  representam as composições do componente 2 nas fases superiores e inferiores. Com o aumento do valor do parâmetro CLA, as propriedades físico-químicas intensivas das fases se diferenciam mais e a medida que a CLA diminui as propriedades intensivas das fases vão se aproximando até o chamado ponto crítico, que seria teoricamente um ponto que as propriedades intensivas das fases superior e inferior seriam idênticas. Quanto mais a composição do sistema se aproxima do ponto crítico, menor é a diferença entre as fases, ou seja, as composições e os volumes entre as fases são teoricamente iguais. No entanto, nas proximidades do ponto crítico, pequenas alterações na composição dos sistemas podem provocar mudanças relevantes, como levar o sistema de uma para duas fases e vice-versa (PEI et al., 2012).

Outra característica importante dos diagramas de fases expressa na figura é a inclinação da linha de amarração (YU et al., 2011). Ela é uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade termodinâmica, como a temperatura e a massa molar dos constituintes, por exemplo (DA SILVA et al., 2006). O valor da inclinação pode ser calculado pela Equação 2:

$$ILA = \frac{w_1^S - w_1^I}{w_2^S - w_2^I} \quad (2)$$

## 2.4 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DOS SAB

Para se avaliar os aspectos termodinâmicos no equilíbrio das fases de um SAB, é preciso obter uma expressão que considere as novas interações intermoleculares formadas e rompidas ao misturar seus constituintes. Sabe-se que esta mistura gera variações na entropia e entalpia do sistema. Essas variáveis estão diretamente relacionadas a variação de energia livre da mistura,  $\Delta_{mis}G$ , como representado na equação 3:

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

onde  $\Delta_{mis}H$  e  $\Delta_{mis}S$  são, respectivamente, entalpias e entropias de mistura e T representa a temperatura absoluta. A energia livre de mistura corresponde a diferença entre a energia livre da solução ( $G_{sol}$ ) e o somatória da energia livre de cada componente puro ( $G_i^*$ ), equação 4:

$$\Delta_{mis}G = G_{sol} - \sum_{i=3}^3 G_i^* \quad (4)$$

Para os constituintes formadores do SAB neste trabalho temos:

$$\Delta_{mis}G = G_{sol} - (G_{li}^* + G_{sal}^* + G_{\acute{a}gua}^*) \quad (5)$$

Sabe-se que a energia livre de Gibbs está associada a variações de temperatura e pressão. Porém as propriedades molares dos constituintes também interferem na energia livre de mistura e por isso deve ser incluído um termo a esta equação referente ao equilíbrio material chamado potencial químico,  $\mu$ . Como SAB são obtidos a pressão e temperatura constante temos:

$$\begin{aligned} \Delta_{mis}G &= u\Delta n \\ \Delta_{mis}G &= G_{sol} - \sum_{i=3}^3 G_i^* = \sum_{i=3}^3 n_i u_i - \sum_{i=3}^3 n_i u_i^* \\ \Delta_{mis}G &= n_i \sum_{i=3}^3 (\mu_i - u_i^*) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Delta_{mis}G = n_{li} (\mu_{li} - n_{li}^*) + n_{sal} (\mu_{sal} - n_{sal}^*) + n_{\acute{a}gua} (\mu_{\acute{a}gua} - n_{\acute{a}gua}^*)$$

onde  $n_i$  é a quantidade de substância e  $\mu_i$  e  $u_i^*$  são os potenciais químicos de cada componente em solução e puro, respectivamente.

As equações acima explicam, termodinamicamente, a formação dos SAB. O critério de

estabilização das fases do sistema será sempre a minimização do potencial químico, pois assim  $\Delta_{mis}G < 0$ . Dessa forma quando ele se encontra em apenas uma fase é porque neste estado de equilíbrio sua energia livre é mínima. Ao ocorrerem alterações no sistema, sejam elas de origem entálpicas ou entrópicas, ele procurará uma nova configuração que assuma um menor valor da energia livre, como, por exemplo a formação de duas fases em equilíbrio (DA SILVA et al., 2006).

### 3 OBJETIVOS

Abaixo serão apresentados os objetivos gerais e específicos mais relevantes neste trabalho.

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Obter diagramas de fase e dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas aquosos bifásicos formados pelo líquido iônicos  $[C_4mim]Cl + K_2CO_3$  ou  $C_6H_5K_3O_7 + H_2O$  nas temperaturas de 10,0, 20,0, 25,0, 35,0 e 40,0°C , correlacionando os dados experimentais com equações empíricas de comportamento de fase.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Levantamento de diagramas de fases experimentais dos diferentes sistemas estudados;
- b) Avaliação da influência de fatores como temperatura e variação do ânion no equilíbrio das fases;
- c) Obtenção de dados como do equilíbrio como o comprimento e a inclinação das linhas de amarração;
- d) Utilização de equações empíricas aplicados a equilíbrio de fases para correlacionar os dados experimentais no sentido de verificar a reprodutibilidade dos dados, correlacionar as linhas de amarração e prever novas linhas de amarração e ajuste das curvas binodais;
- e) Verificar a sensibilidade paramétrica da equação de othmer-tobias através da avaliação de erros sistemáticos multiplicativos, erros sistemáticos aditivos e erros sistemáticos aleatórios.

## 4 METODOLOGIA

A seguir é apresentada a metodologia utilizada neste trabalho: os reagentes, as técnicas para levantamento dos diagramas de fase e o detalhamento dos aparatos utilizados para análise das fases.

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (Aldrich, EUA), carbonato de potássio (Vetec, Brasil), citrato de potássio (Vetec, Brasil) e água Milli-Q II (Millipore, EUA) utilizada no preparo de todas as soluções aquosas.

### 4.2 TITULAÇÃO TURBIDIMÉTRICA

As curvas binodais foram construídas a partir da mistura do líquido iônico  $[C_4mim]Cl$  70% m/m com solução aquosa de  $C_6H_5K_3O_7$  46% m/m ou  $K_2CO_3$  50% m/m, nas temperaturas de 10,0°C, 20,0°C, 25,0°C, 35,0°C e 40,0°C utilizando o método da titulação turbidimétrica. Este método consiste em titular uma solução de concentração próxima ao limite de solubilidade do líquido iônico com uma solução de sal até que a mistura final das soluções se torne turva. Essa turvação evidencia o aparecimento de microfases dispersas numa fase maior e o estado do sistema evolui para a separação em 2 (ou mais) fases macroscópicas). Em seguida foram adicionadas alíquotas de água à fim de tornar o sistema novamente homogêneo (não-turvo). Com os valores dos volumes adicionados e das densidades das soluções de todos constituintes utilizados foi possível então determinar a real fração mássica de cada componente no ponto de formação de mistura homogênea. Este procedimento foi repetido diversas vezes até ser possível obter uma visualização gráfica da linha binodal. Foram feitas titulações turbidimétricas para os sistemas  $C_4[mim]Cl + K_2CO_3$  ou  $C_6H_5K_3O_7 + H_2O$  nas cinco temperaturas de estudo.

### 4.3 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES

Os sistemas foram preparados em tubos tipo Falcon de 15,00 mL com tampa. A massa de cada componente formador do SAB foi determinada separadamente em balança analítica (Shimadzu, Ag 220 com uma incerteza de  $\pm 0,0001$  g) até a massa final de 5,0000 gramas. Agitou-se o sistema com os componentes e foram deixados em repouso em um banho termostático (TC 184 Tecnal, Brasil) em temperatura especificada por 24 horas. Em seguida, as fases foram coletadas desprezando-se a interface, e diluídas para serem analisadas. A cada fase coletada foram analisadas as frações mássicas de cada componente. Para os sistemas formados por  $[C_4mim]Cl + K_2CO_3 + H_2O$  e  $[C_4mim]Cl + C_6H_5K_3O_7 + H_2O$ , utilizou-se o fotômetro de chama (Thermo, ICE 3000, EUA) para analisar a concentração do sal, e o espectrofotômetro de UV VIS ( Shimadzu, UV-2401-PC) no comprimento de onda de 211nm foi utilizado para analisar as concentrações do  $[C_4mim]Cl$  em ambas as fases. Por fim, o percentual de água foi determinado por diferença. Desta forma foram encontrados os pontos de composição adquiridos experimentalmente.

Através das equações (7) e (8) pôde-se calcular o comprimento da linha de amarração (CLA) e a inclinação da linha de amarração (YU et al., 2011) respectivamente:

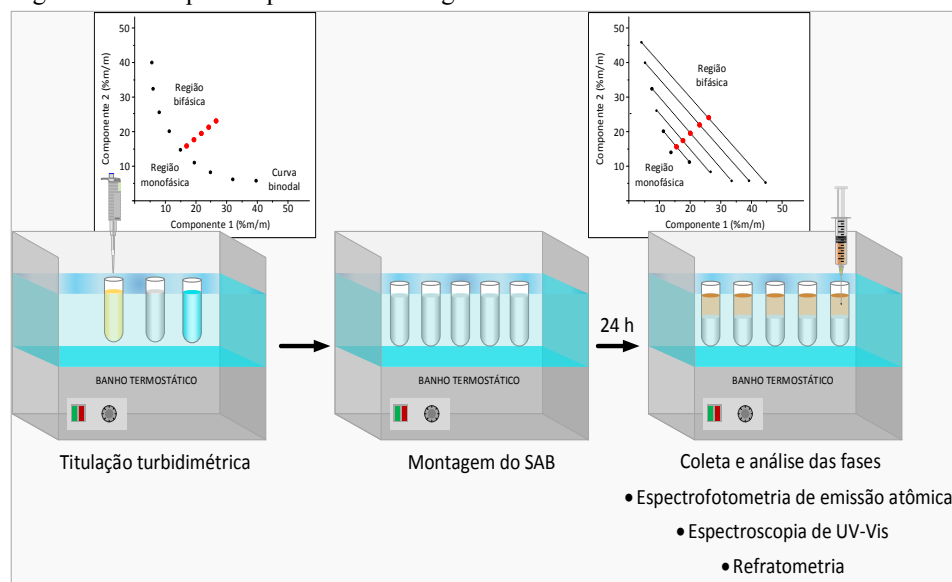
$$CLA = [(w_1^s - w_1^i)^2 + (w_2^s - w_2^i)^2]^{1/2} \quad (7)$$

$$ILA = \frac{w_1^s - w_1^i}{w_2^s - w_2^i} \quad (8)$$

onde  $w_1^s$  e  $w_1^i$  referem-se às concentrações expressas em fração mássica do componente 1 nas fases superior e inferior respectivamente, e de forma análoga  $w_2^s$  e  $w_2^i$ .

A Figura 6 é uma forma representativa das etapas metodológicas empregadas neste trabalho.

Figura 6 - Principais etapas da metodologia desenvolvida neste trabalho



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão de maior relevância neste trabalho são apresentados a seguir.

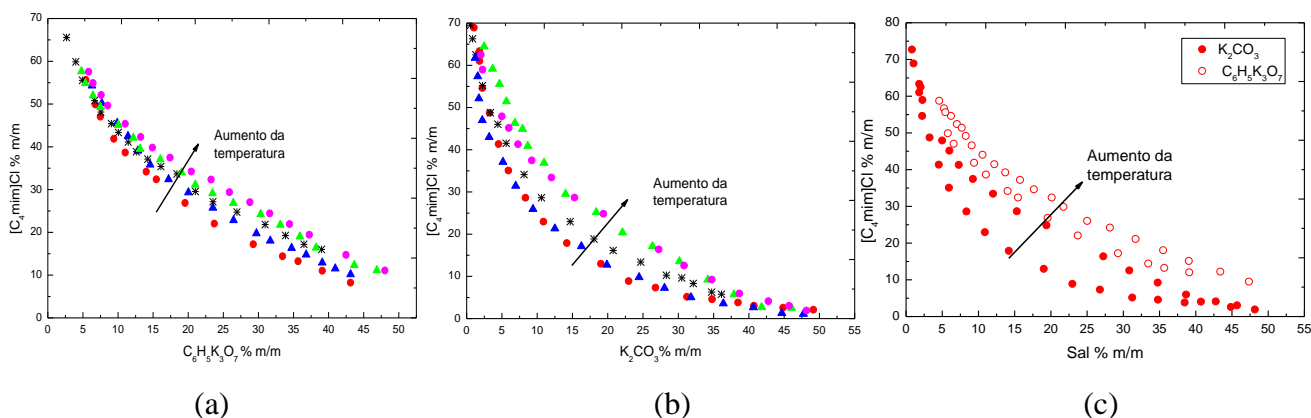
### 5.1 EFEITO DA TEMPERATURA

Os dados de equilíbrio líquido-líquido e das curvas binodais, expressos em porcentagem mássica, para os sistemas formados por  $[C_4mim]Cl + C_6H_5K_3O_7 + H_2O$  e  $[C_4mim]Cl + K_2CO_3 + H_2O$  nas temperaturas de 10,0, 15,0, 25,0, 35,0 e 40,0°C estão apresentados nas Tabelas 1 à 1 (apêndice). Para cada diagrama cinco linhas de amarração foram determinadas através da regressão linear do conjunto de pontos experimentais correspondentes as concentrações dos componentes nas fases superior, inferior e ponto global do sistema. A Figura 7 compara as curvas binodais obtidas experimentalmente para os SAB formados por (a)  $[C_4mim]Cl + C_6H_5K_3O_7 + H_2O$  e (b)  $[C_4mim]Cl + K_2CO_3 + H_2O$  nas temperaturas de 10,0 à 40,0°C. Observa-se que o aumento na temperatura promove um deslocamento da posição da curva binodal para valores mais distantes da origem, o que corresponde à uma diminuição da área bifásica, sendo este efeito mais acentuado no SAB formado por  $K_2CO_3$ . Este efeito pode ser melhor visualizado ao se comparar as temperaturas extremas (10,0 e 40,0°C), como representado na Figura 7(c). Portanto o processo de formação do SAB é exotérmico e é favorecido pela diminuição da temperatura.

Na Figura 8 é apresentado o diagrama de fases para o SAB formado por  $[C_4mim]Cl + C_6H_5K_3O_7 + H_2O$  nas temperaturas de 10°C e 40°C. Observa-se que a temperatura tem uma maior influência sobre a segregação de fases para o sistema formado por  $K_2CO_3$ . Percebe-se um aumento da região bifásica com a diminuição da temperatura que é evidenciado ao se comparar os valores de CLA para as respectivas LA nas duas temperaturas de trabalho. Este comportamento está de acordo com resultados apresentados na literatura para outros líquidos iônicos (PASSOS et al., 2013). De acordo com os valores de ILA nas Tabelas 1 e 3 (apêndice), observa-se também uma tendência a valores absolutos maiores para as ILA obtidas com decréscimo da temperatura, o que é condizente com o fenômeno de transferência de moléculas de água da fase superior para a inferior causando diluição na fase rica em citrato de potássio e aumento da concentração do LI na fase superior. Esse fenômeno de transferência de material

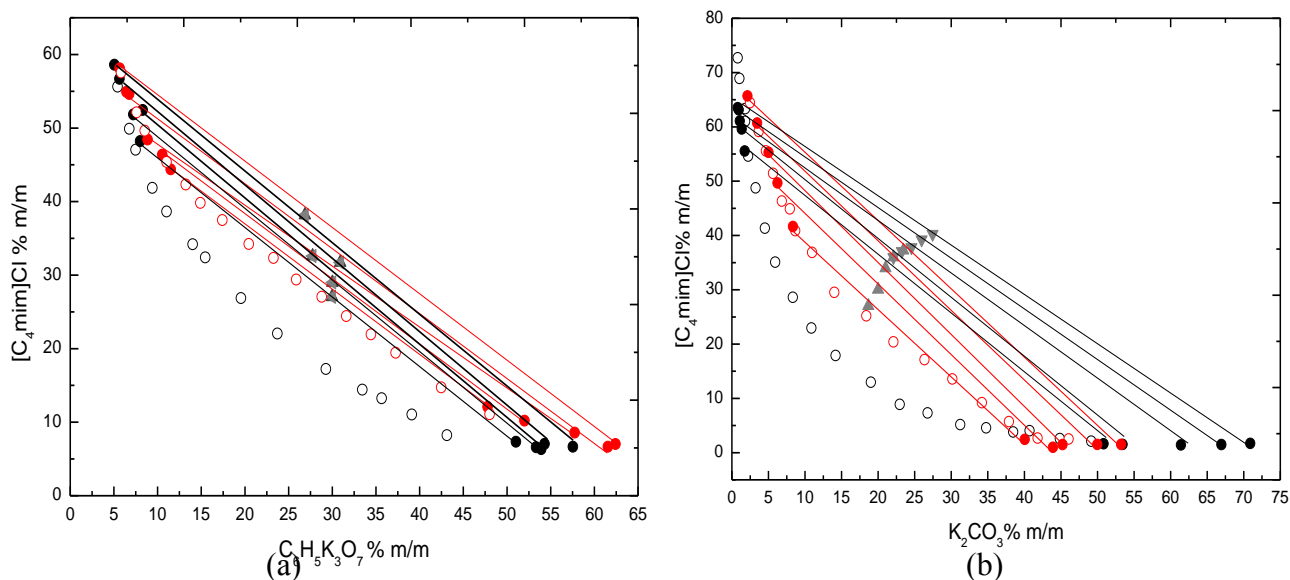
entre as fases evidencia um aumento da hidrofobicidade do  $[C_4mim]Cl$  e resultados similares a estes são relatados na literatura para outros SABLIs similares (LI et al., 2005; LUÍS et al., 2015).

Figura 7 - Dados experimentais da curva binodal para os SAB formados por: (a)  $C_6H_5K_3O_7$  e (b)  $K_2CO_3$  nas temperaturas de (●) 10,0, (▲) 20,0, (\*) 25,0, (▲) 35,0 e (●) 40,0 °C. Em (c) apresenta-se uma comparação da posição das curvas binodais para ambos os sistemas nas temperaturas de 10,0 e 40,0 °C onde (●)  $K_2CO_3$  e (○)  $C_6H_5K_3O_7$ .



Fonte: do autor

Figura 8 - Efeito da temperatura no comportamento de separação de fases para os SAB formados por (a)  $K_2CO_3$  e (b) e  $C_6H_5K_3O_7$  nas temperaturas de (vermelho) 10,0 e (preto) 40,0 °C.

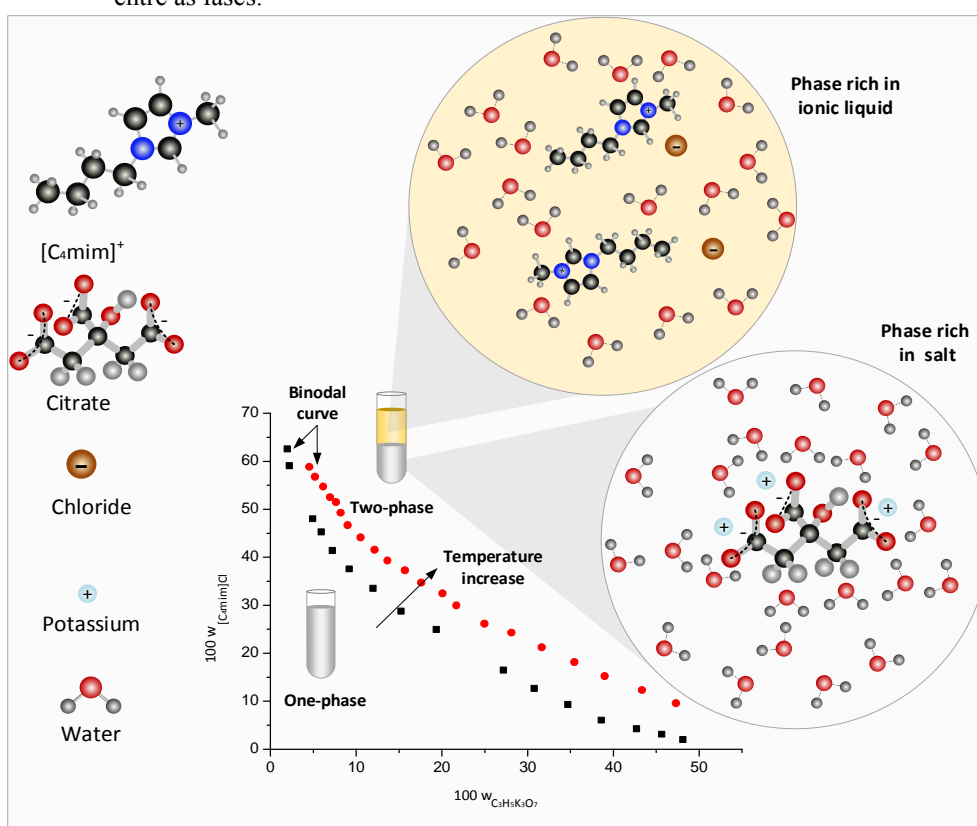


Fonte: do autor

## 5.2 EFEITO DO ÂNION NO EQUILÍBRIO DE FASES

Comparando as interações entre os constituintes do SAB em cada fase, o  $[C_4mim]Cl$  tem um maior caráter hidrofóbico, o que torna as moléculas de água mais dispersas ao redor do LI. Já os sais tem um maior caráter hidrofílico, tornando as moléculas de água mais coordenadas a ele e, conseqüentemente, aumentando a solubilidade. A Figura 9 representa essa diferença de solvatação entre os constituintes do SAB.

Figura 9: Representação da solvatação entre as moléculas de água,  $[C_4mim]Cl$  e  $C_6H_5K_3O_7$  entre as fases.

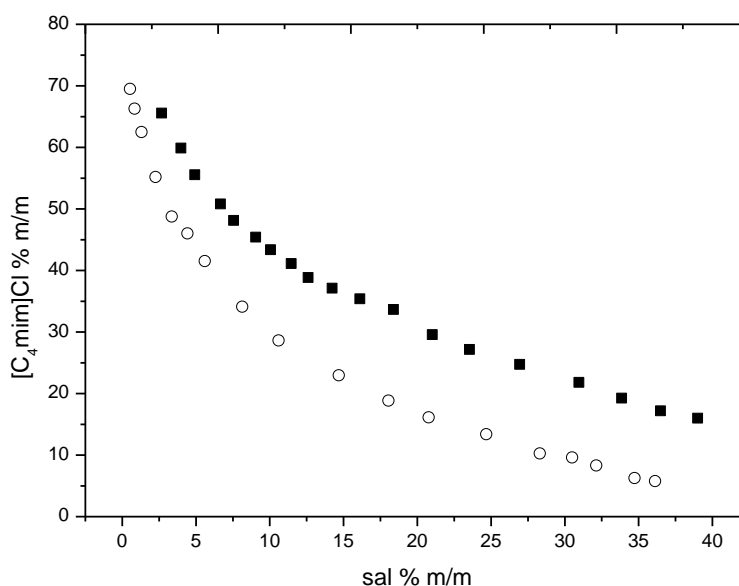


Fonte: do autor

A partir dos dados de equilíbrio dos sistemas em estudo pôde-se comparar o efeito dos ânions citrato e carbonato na formação do SAB e percebeu-se que o carbonato abrangeu uma maior região bifásica em relação ao citrato. Segundo a literatura, ânions com maior efeito cosmotrópicos são melhores formadores de SAB (GUTOWSKI et al., 2003). Isso ocorre devido a uma interação termodinamicamente favorável entre as moléculas de água e estes ânions se comparado as interações que as moléculas de água realizam entre si. A Figura 10 mostra a capacidade de se formar SAB na ordem  $CO_3^{2-} > C_6H_5O_7^{3-}$ . Na literatura é possível encontrar

resultados semelhantes de curvas binodais formadas por  $[C_4mim]Cl$  e diferentes sais inorgânicos em que a capacidade de separação de fases dos sais segue a ordem:  $K_3PO_4 > K_2HPO_4 > K_2CO_3 > KOH$  (HE et al., 2005). Estudos encontrados na literatura revelam que o efeito salting out em líquidos iônicos formadores de SAB em soluções salinas são dirigidos por um processo entrópico, devido à formações de complexos íons-água, diminuindo a hidratação do líquido-iônico (FREIRE et al., 2012).

Figura 10 - Curvas binodais para os sistemas  $[C_4mim]Cl + K_2CO_3$  (○) ou  $C_6H_5K_3O_7$  (■) + água na temperatura de  $25,0^\circ C$ .



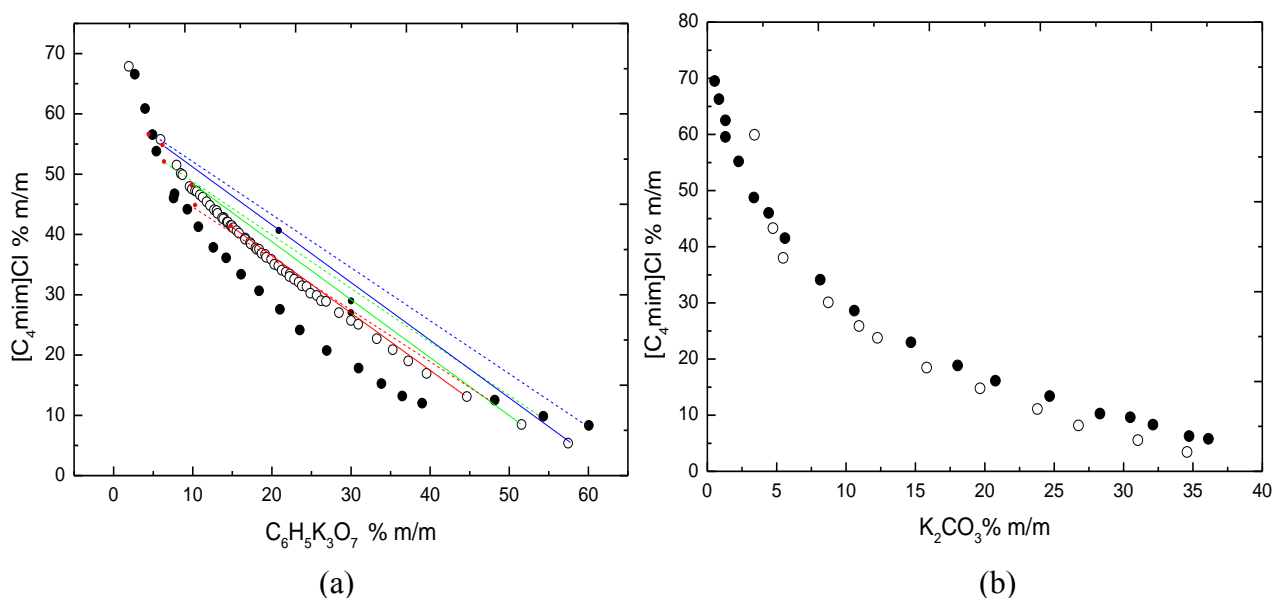
Fonte: do autor

### 5.3 REPRODUTIBILIDADE DOS DADOS

A reprodutibilidade de dados indica a constância na reprodução destes mesmo sendo por um experimentador distinto. Para verificá-la é preciso avaliar a sensibilidade de determinados aspectos, tais como, sensibilidade do observador (um determinado observador pode ter uma maior sensibilidade do que o outro, por exemplo ao visualizar um ponto de turvação), instrumentalização de apoio (os aparelhos são sensíveis a variações nas condições da observação, quer em termos mecânicos como calibração, quer de manuseamento). Neste sentido, os dados de equilíbrio dos sistemas formados por  $K_2CO_3$  e  $C_6H_5K_3O_7$  foram comparados a resultados já relatados na literatura na temperatura de  $25,0^\circ C$  a fim de verificar sua reprodutibilidade partindo de experimentadores diferentes.

Na Figura 11, as curvas binodais equivalentes obtidas para o sistema contendo  $C_6H_5K_3O_7$  foram comparadas com dados interpolados da literatura (PASSOS et al., 2013). Neste caso, foram encontrados erros absolutos médios de 4,25% nas composições da curva binodal a 25,0° C. A curva representa uma situação de quase equilíbrio caracterizada pela turvação do sistema que foi verificada sem a ajuda de aparelhagem observando o frasco contra a luz, o que leva a uma dificuldade de definição do ponto de equilíbrio exato. Para o sistema  $K_2CO_3$  obteve-se um erro absoluto médio de 3,53% nas composições da curva binodal a 25,0° C, quando comparados com dados da literatura (HE et al., 2005).

Figura 11 - Comparação entre os dados obtidos e citados na literatura para (a)  $C_6H_5K_3O_7$  e (b)  $K_2CO_3$  em que (•) e (linhas pontilhadas) representam os dados de composição obtidos neste trabalho e (◦) e (linhas cheias) representam os dados de composição citados na literatura a curva binodal citada na literatura



A Figura 11 também apresenta uma comparação das composições de cada fase com valores retirados da referência (PASSOS et al., 2013) para a mesma composição global. O erro envolvido na determinação das composições é uma avaliação melhor da reprodutibilidade dos dados por não envolver uma ambiguidade como a dificuldade de verificação do ponto de turvação. Para as composições das linhas de amarração o erro absoluto médio foi de 2,72% a 25°C. Este erro ocorre devido aos erros de medidas, ao manuseio do equipamento, e etapas do experimento como, por exemplo, ao erro associado à balança, ao controle do banho termostatizado, às diluições necessárias e aos equipamentos de análise utilizados para aferição da concentração do LI e dos sais. O sistema formado por  $K_2CO_3$  pôde ser comparado apenas aos dados da curva binodal uma vez que não foram relatadas linhas de amarração na literatura.

Portanto superestima-se o erro absoluto médio na ordem de  $\pm 3\%$  a  $25^\circ\text{C}$ . Este servirá de guia para comparação dos resultados e verificação se as diferenças encontradas são estatisticamente significativas em todas as temperaturas.

#### 5.4 CORRELAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO

As equações de Othmer-Tobias (equação 9) e de Bancroft (equação 10) foram utilizadas para correlacionar as composições das linhas de amarração.

$$\ln\left(\frac{1-w_1^{sup}}{w_1^{sup}}\right) = \ln K_1 + n \ln\left(\frac{1-w_1^{inf}}{w_1^{inf}}\right) \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{w_3^{inf}}{w_2^{inf}}\right) = \ln K_2 + r \ln\left(\frac{w_3^{sup}}{w_1^{sup}}\right) \quad (10)$$

onde  $k_1$ ,  $n$ ,  $k_2$  e  $r$  são parâmetros empíricos de ajuste e os sobrescritos *sup* e *inf* representam a fase superior (rica em líquido iônico) e fase inferior (rica em sal), e os subscritos 1 e 2 representam os componentes líquido iônico e sal, respectivamente.

Esta equação tem como finalidade prever novas linhas de amarração a partir dos dados obtidos experimentalmente, o que torna esta correlação uma grandiosa alternativa para aplicações industriais em que se deseja prever dados em uma composição e temperatura específica. Estas equações tem sido aplicadas em sistemas similares a este, conforme apresentado nas referências (ÁLVAREZ et al., 2012; BARRUETO et al., 2015; CHEN et al., 2015). O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os parâmetros do ajuste das linhas de amarração obtidos por estas equações encontram-se na Tabela 5 Estes conferem uma correlação coerente entre as linhas de amarração experimentais e as previstas pelas equações, já que se assumirmos que os graus de liberdade são iguais a 3, o valor crítico do coeficiente de determinação ( $R_c^2$ ) será igual a 0,7709 com um nível de significância de 0,05, pode-se concluir que a composição das linhas de amarração obtidas experimentalmente são consistentes.

Observa-se também que a equação 9 se ajusta melhor aos dados experimentais em comparação à equação 10.

Tabela 5 - Parâmetro de Othmer-Tobias para as linhas de amarração correspondentes as cinco temperaturas de estudo.

T(°C)	Othmer Tobias			Bancroft		
	n <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	R	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
[C <sub>4</sub> mim]Cl + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O						
10,0	1,64	1,13	0,87	0,63	0,88	0,89
20,0	1,74	0,99	0,80	0,51	0,91	0,74
25,0	0,84	1,11	0,90	1,21	0,83	0,90
35,0	1,65	1,52	0,93	0,71	0,69	0,96
40,0	0,85	1,22	0,87	1,07	0,77	0,84
[C <sub>4</sub> mim]Cl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O						
10,0	0,34	0,76	0,86	2,70	2,14	0,85
20,0	1,36	0,90	0,97	0,74	1,09	0,96
25,0	1,30	0,46	0,98	0,76	1,71	0,97
35,0	1,81	0,64	0,97	0,58	1,33	0,96
40,0	1,50	0,64	0,99	0,63	1,30	0,95

Fonte: do autor

## 5.5 PREVISÕES DE NOVAS LINHAS DE AMARRAÇÃO

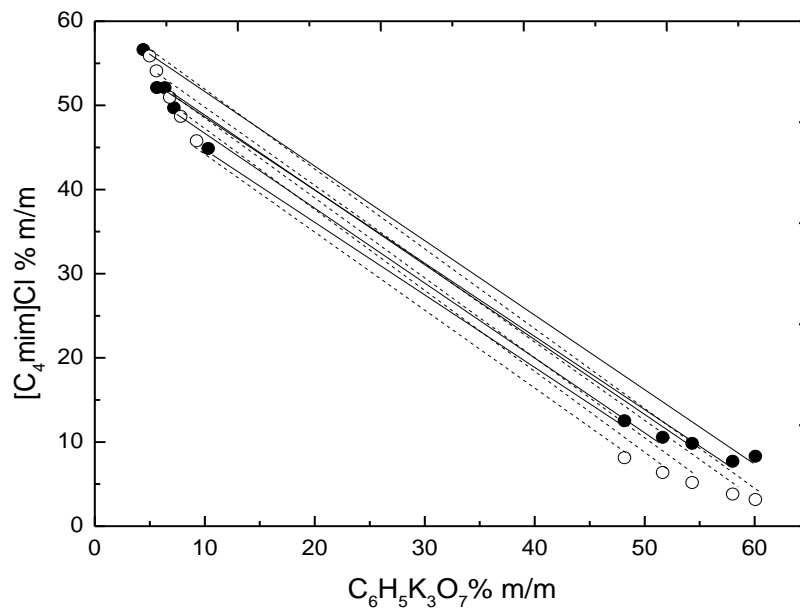
A Tabela 6 contém os dados da previsão de novas linhas de amarração para os sistemas formados por  $C_6H_5K_3O_7$  e  $K_2CO_3$  na temperatura de  $25,0^\circ C$  a partir da equação de Othmer-Tobias. A fim de verificar a consistência dos dados experimentais foi realizada a previsão de cinco linhas de amarração equivalentes as experimentais, expressos na Figura 12.

Tabela 6 - Dados da curva de equilíbrio (em porcentagem de massa) para o  $[C_4mim]Cl$  ( $w_1$ ) +  $K_2CO_3$  ( $w_2$ ) +  $H_2O$  ( $w_3$ ) na temperatura de  $25,0^\circ C$ .

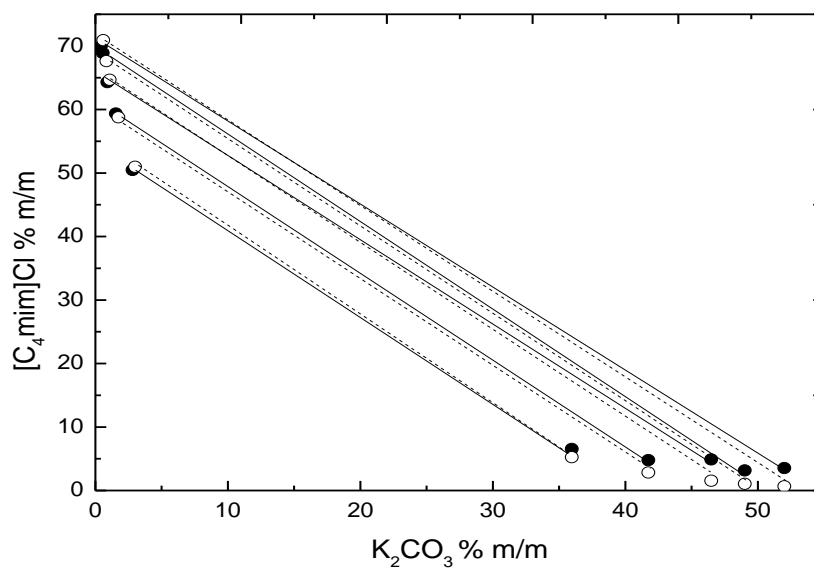
LA	CLA	ILA	Fase Superior			Fase inferior		
			$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
$[C_4mim]Cl + C_6H_5K_3O_7 + H_2O$								
1	49,81	-0,85	44,88	10,31	44,81	12,52	48,17	39,31
<b>Previsão</b>	<b>47,54</b>	<b>-1,00</b>	<b>45,65</b>	<b>14,42</b>	<b>39,93</b>	<b>12,00</b>	<b>48,00</b>	<b>40,00</b>
2	59,22	-0,88	49,70	7,20	43,10	10,55	51,63	37,82
<b>Previsão</b>	<b>54,26</b>	<b>-0,99</b>	<b>48,16</b>	<b>12,43</b>	<b>39,41</b>	<b>10,00</b>	<b>51,00</b>	<b>39,00</b>
3	63,91	-0,88	52,10	6,37	41,53	9,84	54,32	35,84
<b>Previsão</b>	<b>59,61</b>	<b>-0,98</b>	<b>50,69</b>	<b>11,40</b>	<b>37,91</b>	<b>9,00</b>	<b>54,00</b>	<b>37,00</b>
4	68,64	-0,85	52,11	5,65	42,24	7,71	58,00	34,29
<b>Previsão</b>	<b>66,29</b>	<b>-0,97</b>	<b>54,09</b>	<b>10,35</b>	<b>35,56</b>	<b>8,00</b>	<b>58,00</b>	<b>34,00</b>
5	73,70	-0,87	56,62	4,41	38,97	8,31	60,07	31,62
<b>Previsão</b>	<b>68,93</b>	<b>-0,96</b>	<b>55,81</b>	<b>10,35</b>	<b>33,84</b>	<b>8,00</b>	<b>60,00</b>	<b>32,00</b>
$[C_4mim]Cl + K_2CO_3 + H_2O$								
1	55,03	-1,33	50,48	2,81	46,71	6,55	35,96	57,49
<b>Previsão</b>	<b>53,82</b>	<b>-1,53</b>	<b>51,05</b>	<b>6,55</b>	<b>42,40</b>	<b>6,00</b>	<b>36,00</b>	<b>58,00</b>
2	67,78	-1,36	59,37	1,55	39,08	4,79	41,74	53,47
<b>Previsão</b>	<b>64,88</b>	<b>-1,49</b>	<b>57,83</b>	<b>4,79</b>	<b>37,38</b>	<b>4,00</b>	<b>41,00</b>	<b>55,00</b>
3	74,89	-1,30	64,31	0,90	34,79	4,89	46,49	48,62
<b>Previsão</b>	<b>72,82</b>	<b>-1,46</b>	<b>64,10</b>	<b>4,89</b>	<b>31,01</b>	<b>4,00</b>	<b>46,00</b>	<b>50,00</b>
4	81,67	-1,36	68,90	0,56	30,54	3,16	49,02	47,82
<b>Previsão</b>	<b>79,21</b>	<b>-1,41</b>	<b>67,60</b>	<b>3,16</b>	<b>29,24</b>	<b>3,00</b>	<b>49,00</b>	<b>48,00</b>
5	84,08	-1,29	69,94	0,42	29,64	3,54	52,00	44,46
<b>Previsão</b>	<b>83,43</b>	<b>-1,40</b>	<b>70,91</b>	<b>3,54</b>	<b>25,55</b>	<b>3,00</b>	<b>52,00</b>	<b>45,00</b>

Fonte: do autor

Figura 12 - Comparação entre as linhas de amarração experimentais (•) e previstas (◦) pela equação de Othmer-tobias a 25.0°C para os SAB formados por (a)  $C_6H_5K_3O_7$  e (b)  $K_2CO_3$ .



(a)



(b)

Fonte: do autor

## 5.6 SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA DA EQUAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS

A equação de OT é frequentemente citada na literatura de SAB, porém não há uma discussão mais aprofundada da sua contribuição para verificar a consistência dos dados experimentais. Neste sentido, para explorar melhor esta questão, avaliou-se a sensibilidade da correlação de OT à erros experimentais que ocasionalmente podem ocorrer na obtenção de diagramas de equilíbrio líquido-líquido (CARNITI; CORI ; RAGAINI, 1978). Geralmente, ocorrem erros de vários tipos numa medição, estes podem ser divididos em dois grupos: erros sistemáticos e erros aleatórios.

Neste trabalho, foi utilizado o método de Monte Carlo para simular a presença de erros sistemáticos multiplicativos, sistemáticos aditivos e aleatórios nos dados experimentais. Posteriormente analisou-se o efeito destes erros na qualidade da correlação proposta por OT.

### 5.6.1 Erros sistemáticas multiplicativos

O erro sistemático indica a tendência de um instrumento em registrar resultados sistematicamente acima ou abaixo do valor real. Uma contaminação na amostra de análise é um bom exemplo de erros sistemáticos multiplicativos. Considerando, para a correlação de OT, que o  $w_1$  e  $w_2$  sejam afetados, de forma não simultânea, por um erro multiplicativo para todas as linhas de amarração, tal que:

$$w_i = w_i \cdot (1 \times P) \quad (2.3)$$

Em que  $i=1$  ou  $2$ . Os novos parâmetros obtidos após a inclusão de um erro sistemático multiplicativo se encontram na Tabela 7.

A partir da análise da Tabela 7, percebe-se que o coeficiente de correlação linear não é afetado significativamente por um erro sistemático multiplicativo. Isto mostra que a equação OT não é adequada para inferir sobre a consistência dos dados em relação a presença de erros sistemáticos multiplicativos.

Tabela 7 - Novos valores encontrados para os parâmetros e coeficientes de correlação, R, para a equação de OT ao inserir erros sistemáticos multiplicativos

Componente	P	n <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	0	1,60	1,15	1,00
1	0,01	1,61	1,01	0,95
1	0,1	1,81	0,96	1,00
1	0,25	2,26	0,73	1,00
2	0,01	1,58	1,20	1,00
2	0,1	1,40	1,52	1,00
2	0,25	1,12	2,02	1,00

Fonte: do autor

### 5.6.2 Erros sistemáticos aditivos

Estudo semelhante foi realizado para a presença de um erro sistemático aditivo, em que:

$$w_i = w_i + E \quad (11)$$

Quando o erro é simulado a fração mássica do componente i, para i=1 ou 2. A Tabela 8 apresenta o coeficiente de correlação obtido para equação de OT, juntamente com os parâmetros do ajuste. Para todas as simulações o coeficiente de correlação foi superior a 0,98, mesmo quando o erro adicionado é grande. Novamente, mesmo com a presença de erros sistemáticos aditivos existe um bom ajuste, o que não permite usar o R<sup>2</sup> como parâmetro para inferir sobre a ausência de erros sistemáticos aditivos.

Tabela 8 - Novos valores encontrados para os parâmetros e coeficientes de correlação, R, para a equação de OT ao inserir erros sistemáticos aditivos.

Componente	E	n <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	0	1,60	1,15	1,00
1	0,01	1,60	1,71	0,98
1	0,1	1,72	1,78	1,00
1	0,25	2,39	0,41	0,99
2	0,01	1,60	1,71	1,00
2	0,1	1,72	0,78	1,00
2	0,25	2,39	0,41	0,99

Fonte: do autor

### 5.6.3 Erros aleatórios

Os erros aleatórios resultam de variações aleatórias nas medições, provenientes de fatores que não podem ser controlados ou que, por algum motivo, não foram controlados. Por exemplo, na medição de massa com balança, correntes de ar ou vibrações (fatores aleatórios) podem introduzir erros na medição. A equação 12 representa a inserção de um erro aleatório ( $e$ ) com distribuição normal de média 0 e desvio padrão nas frações mássica, tal que:

$$w_i = w_i + e \quad (12)$$

para  $i=1$  ou  $2$ . Foram consideradas 100000 simulações e valores médios dos parâmetros ajustados juntamente com o coeficiente de correlação médio obtido são apresentados na Tabela 9.

Neste caso, os valores de  $R^2$  obtidos são bastante influenciados pelo valor de  $s$ , mostrando que na presença de erros aleatórios um bom ajuste da equação de OT não é alcançado. Neste sentido a equação de Othmer-tobias é uma equação pouco sensível a erros sistemáticos e muito sensível a erros aleatórios, portanto quando se obtém uma boa correlação, considerando que os erros sistemáticos foram eliminados, pode-se inferir que os erros aleatórios foram minimizados durante o procedimento experimental.

Tabela 9 - Novos valores encontrados para os parâmetros e coeficientes de correlação, R, para a equação de OT ao inserir erros aleatórios em que  $\Delta n_1$ ,  $\Delta k_1$  e  $\Delta R^2$  indicam a variação

Componente	E	$\langle n_1$	$\Delta n_1$	$k_1$	$\Delta k_1$	$\langle R^2$	$\Delta R^2$
1	0,01	1,60	0,21	1,15	0,05	0,96	0,04
1	0,1	1,67	2,29	1,27	0,57	0,40	0,31
1	0,25	1,62	1,08	1,18	0,24	0,56	0,31
2	0,01	1,52	0,34	1,14	0,08	0,91	0,09
2	0,1	0,38	0,70	0,96	0,23	0,44	0,32
2	0,25	0,19	0,50	0,93	0,13	0,38	0,31

Fonte: do autor

## 5.7 AJUSTE DAS BINODAIS

As curvas binodais experimentais para os SAB estudados neste trabalho foram ajustadas a equação empírica sugerida por Merchuk (MERCHUK; ANDREWS ; ASENJO, 1998).

$$w_1 = a e^{(b w_2^{0.5} + c w_2^3)} \quad (13)$$

em que  $w_1$  e  $w_2$  representam a fração de mássica de  $[C_4mim]Cl$  e de sal, respectivamente. A otimização dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  foi feita utilizando o método Simplex com a função custo definida pelo resíduo quadrático médio. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , juntamente com o resíduo quadrático médio ( $sd$ ) para as diferentes temperaturas encontram-se na Tabela 10. Os valores de  $sd$  para todos os sistemas estudados são inferiores a 0,024, resultado menor aos encontrados na literatura (ZAFARANI-MOATTAR ; ABDIZADEH-ALIYAR, 2014).

Tabela 10 - Parâmetros do ajuste da equação 13 e erros relativos médios para as diferentes curvas binodais.

T(°C)	Merchuk			sd*
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
	[C <sub>4</sub> mim]Cl + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O			
10,0	1,19	-3,28	-7,01	0,007
20,0	1,12	-2,88	-6,24	0,003
25,0	1,05	-2,80	0,07	0,011
35,0	0,90	-2,15	-5,98	0,006
40,0	0,87	-1,90	-6,70	0,008
	[C <sub>4</sub> mim]Cl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O			
10,0	1,30	-5,46	-2,89	0,0234
20,0	0,99	-4,35	-13,79	0,0149
25,0	0,91	-3,43	-13,86	0,0089
35,0	1,04	-3,02	-17,10	0,0097
40,0	0,98	-3,00	-16,60	0,0142

$$*sd = \left( \sum_{i=1}^N (w_p^{cal} - w_p^{exp})^2 / N \right)^{0,5}$$

Na Tabela 10 pode-se observar uma relação de proporcionalidade dos parâmetros da equação de Merchuk com a temperatura. Como exemplo, a Figura 13 mostra que a relação do parâmetro  $a$  com a temperatura pode ser adequadamente correlacionada por uma equação linear  $a = a_0 + a_1 T$ . Este tipo de relação pode ser encontrada para os outros parâmetros (ZAFARANI-MOATTAR et al., 2014), resultando numa equação de Merchuk modificada.

$$w_1 = a(T) e^{(b(T)w_2^{0.5} + c(T)w_2^3)} \quad (14)$$

em que:

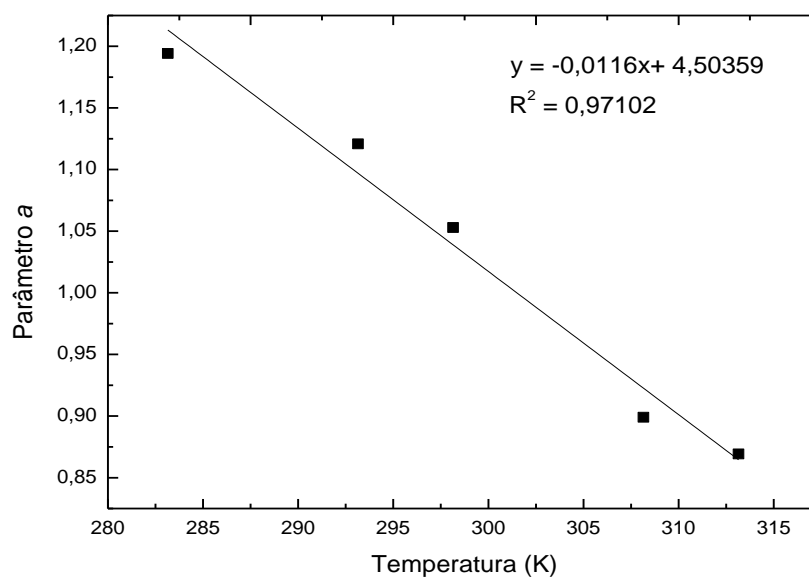
$$a(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad (15)$$

$$b(T) = b_0 + b_1 \cdot T \quad (16)$$

$$c(T) = c_0 + c_1 \cdot T \quad (17)$$

Os parâmetros  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$ , para  $i=0$  e  $1$ , são apresentados na Tabela 11, juntamente com o resíduo quadrático médio  $sd$ . A Figura 14 apresenta as curvas binodais experimentais e ajustadas pela equação 14 para os sistemas estudados na temperatura de  $25,0^\circ\text{C}$ : Para algumas binodais, os valores de  $sd$  são superiores aos encontrados na Tabela 10. No entanto, os novos parâmetros  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$  são independentes da temperatura e permitem através das equações (15)-(17) a previsão de binodais em temperaturas diferentes das que foram utilizadas no ajuste. Estas previsões são de grande importância industrial, pois garantem a possibilidade de obter dados de composição em condições específicas sem a necessidade de realizar testes experimentais.

Figura 13 - Relação entre os parâmetros  $a$  e a temperatura.



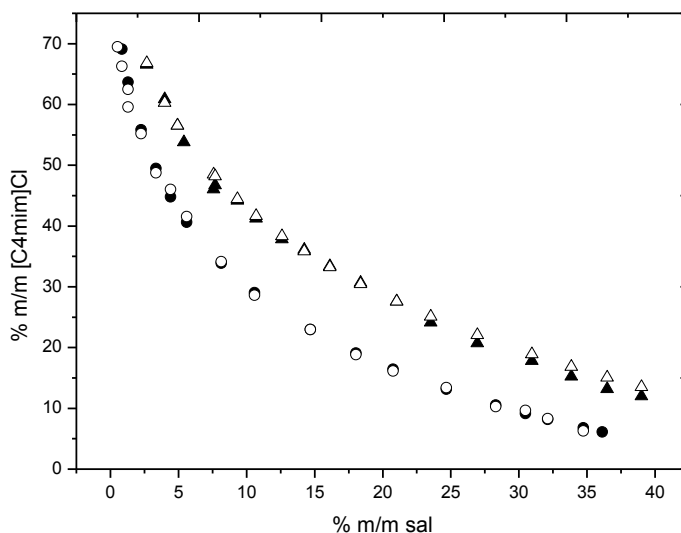
Fonte: do autor

Tabela 11 – Parâmetros do ajuste da equação 14 e resíduo quadrático para as diferentes curvas binodais.

T (°C)	Merchuk						
	$a_0$	$a_1$	$b_0$	$b_1$	$c_0$	$c_1$	$sd^*$
	[C <sub>4</sub> mim]Cl + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> K <sub>3</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O						
10,0	1,2177	-0,0104	-3,5541	0,0459	-7,1173	-0,0002	0,0052
20,0							0,0088
25,0							0,0102
35,0							0,0096
40,0							0,0145
	[C <sub>4</sub> mim]Cl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O						
10,0	1,1176	-0,0078	-5,2662	-0,0739	-15,1355	-0,0987	0,0241
20,0							0,0323
25,0							0,0106
35,0							0,0549
40,0							0,0135

$$*sd = \left( \sum_{i=1}^N (w_p^{cal} - w_p^{exp})^2 / N \right)^{0,5}$$

Figura 14 - Curvas binodais experimentais e ajustadas pela equação 14 para os sistemas [C<sub>4</sub>mim]Cl + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (●) e [C<sub>4</sub>mim]Cl + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>K<sub>3</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O (▲) na temperatura de 25°C. Os ajustes estão representados com símbolos sem preenchimento.

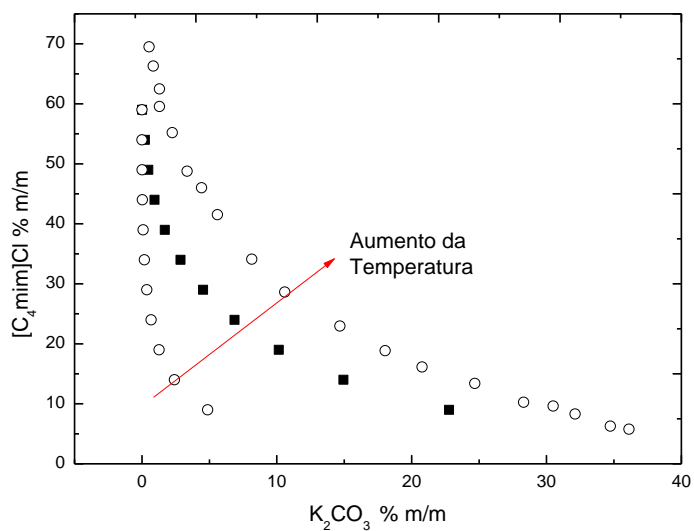


Fonte: do autor

A Figura 15 evidencia previsões de composições para o sistema [C<sub>4</sub>mim]Cl + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O nas temperaturas de 10,0°C e 40,0°C. Percebe-se que as novas curvas binodais obtidas se encontram em posições esperadas uma vez que com o aumento da temperatura a curva binodal

deve estar mais deslocada do eixo e em uma temperatura mais baixa espera-se uma proximidade da curva binodal ao eixo.

Figura 15 - Novas curvas binodais previstas para o sistema  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  nas temperaturas de  $10,0^\circ\text{C}$  e  $40,0^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ) e comparadas da curva binodal experimental em  $25,0^\circ\text{C}$  ( $\blacksquare$ ).



## 6 CONCLUSÃO

Foram obtidos diagramas de fase e dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas aquosos bifásicos formados pelo líquido iônicos  $[C_4mim]Cl$  + diferentes sais à diferentes temperaturas e pôde-se avaliar a influência de fatores como temperatura, variação do ânion no equilíbrio das fases e correlação dos dados experimentais a equações empíricas. Observou-se que a região bifásica delimitada pela curva binodal sofreu uma diminuição com a elevação da temperatura, o que evidencia um processo de separação de fases exotérmico. Finalmente, as curvas binodais e linhas de amarração foram correlacionadas satisfatoriamente por equações empíricas e permitiram a previsão de novas curvas binodais e linhas de amarração.

## REFERENCIAS

ALBERTSSON, P. A.; JOHANSSON, G.; TJERNELD, F. Aqueous two-phase separations, in: Asenjo, J. A. (Ed.), **Separation Processes in Biotechnology**, p. 287-327, New York: Marcell Dekker, 1990.

AKAMA, Y. ; SALI, A. Extraction mechanism of Cr (VI) on the aqueous two-phase system of tetrabutylammonium bromide and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixture. **Talanta**. v.57, p.681-686, 2002.

ALMEIDA, M. R. et al. Ionic liquids as additives to enhance the extraction of antioxidants in aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**. v.128, p.1-10, 2014.

ALVARENGA, B. G. et al. Measurement and Correlation of the Phase Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Composed of Polyethylene (glycol) 1500 or 4000+ Sodium Sulfite+ Water at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v.59, p.382-390, 2014.

ALVARENGA, B. G. et al. Phase behaviour at different temperatures of an aqueous two-phase ionic liquid containing ([Bmim] BF<sub>4</sub>+ manganese sulfate+ water). **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v.61, p.45-50, 2013.

ÁLVAREZ, M. S. et al. On the phase behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactants in the presence of potassium inorganic salts. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v.55, p.151-158, 2012.

BARRUETO, Y. et al. Aqueous two-phase system of poly (ethylene glycol) 4000 and sodium molybdate at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**. v.399, p.66-73, 2015.

BLANCO, A.; GAYOL A.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVASSA, J. M.; Physicochemical characterization of aqueous two phase systems containing Triton X-102 and sodium salts in the range of temperature from 288,15 K to 318,15 K. **Journal of Molecular Liquids**, 195, 1-8, 2014.

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.

CARNITI, P.; CORI, L. ; RAGAINI, V. A critical analysis of the hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibria**. v.2, p.39-47, 1978.

CHEN, J. et al . Liquid–liquid equilibria for water+ 1-propanol (or 1-butanol)+ potassium chloride+ ammonium chloride quaternary systems at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**. v.397, p.50-57, 2015.

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.

CLÁUDIO, A. F. M. et al . Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**. v.75, p.39-47, 2010.

DA SILVA, L. H. M. ; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**. v.29, p.1345, 2006.

DA SILVA, N. R. et al . Effect of sodium chloride on solute–solvent interactions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulfate two-phase systems. **Journal of Chromatography A**. v.1425, p.51-61, 2015.

DE OLIVEIRA, F. C. et al . Ovomuroid partitioning in aqueous two-phase systems. **Biochemical Engineering Journal**. v.47, p.55-60, 2009.

DE SOUZA, J.; DUPONT, R. ; SUAREZ, P. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis [J]. **Chem Rev**. v.102, p.3667-3691, 2002.

DEIVE, F. J.; RIVAS, M. A. ; RODRÍGUEZ, A. Sodium carbonate as phase promoter in aqueous solutions of imidazolium and pyridinium ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v.43, p.1153-1158, 2011.

DING, P. ET AL., . Interfacial tension in phase-separated gelatin/dextran aqueous mixtures. **Journal of colloid and interface science**. v.253, p.367-376, 2002.

DOMÍNGUEZ-PÉREZ, 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.

DOOZANDEH, S. G. et al., . Measurement of cephalexin partition coefficients in PEG+ K<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O aqueous two-phase systems at 301.15, 306.15 and 311.15 K. **Journal of Molecular Liquids**. v.174, p.95-99, 2012.

DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F. ; SUAREZ, P. A. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chemical reviews**. v.102, p.3667-3692, 2002.

FLIEGER, J. ; CZAJKOWSKA-ŻELAZKO, A. Aqueous two phase system based on ionic liquid for isolation of quinine from human plasma sample. **Food chemistry**. v.166, p.150-157, 2015.

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

FREIRE, M. G. et al. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. **Chem. Soc. Rev.**, n. 41, p. 4966-4995, 2012.

FUKUSHIMA, T. et al., . Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. **Science**. v.300, p.2072-2074, 2003.

GARZA-MADRID, M. et al., . Potential of aqueous two-phase systems constructed on flexible devices: human serum albumin as proof of concept. **Process Biochemistry**. v.45, p.1082-1087, 2010.

GROßMANN, C. et al., . Aqueous two-phase systems of poly (ethylene glycol) and dextran—experimental results and modeling of thermodynamic properties. **Fluid Phase Equilibria**. v.106, p.111-138, 1995.

GÜNDÜZ, U. ; KORKMAZ, K. Bovine serum albumin partitioning in an aqueous two-phase system: Effect of pH and sodium chloride concentration. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**. v.743, p.255-258, 2000.

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.

HAN, X. ; ARMSTRONG, D. W. Ionic liquids in separations. **Accounts of Chemical Research**. v.40, p.1079-1086, 2007.

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

HE, J. et al., . Phase property, composition and temperature-induced phase inversion of ATPS-C formed by aqueous cationic–anionic surfactant mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.436, p.193-200, 2013.

LENARDÃO, E. J. et al., . Green chemistry: the 12 principles of green chemistry and its insertion in the teach and research activities. **Química Nova**. v.26, p.123-129, 2003.

LI, C.-X. 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.

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.

LIU, C. L.; NIKAS, Y. ; BLANKSCHTEIN, D. Novel bioseparations using two-phase aqueous micellar systems. **Biotechnology and bioengineering**. v.52, p.185-192, 1996.

LIU, J.-F. et al., . Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography–flame ionization detection. **Journal of Chromatography a**. v.1066, p.27-32, 2005.

LIU, Y.; WU, Z. ; DAI, J. Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous micellar two-phase system composed of surfactant and polymer. **Fluid Phase Equilibria**. v.320, p.60-64, 2012.

LOUROS, C. L. et al., . Extraction of biomolecules using phosphonium-based ionic liquids+ K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aqueous biphasic systems. **International journal of molecular sciences**. v.11, p.1777-1791, 2010.

LUÍS, A. et al., . Good's buffers as novel phase-forming components of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. **Biochemical Engineering Journal**. 2015.

MADEIRA, P. P. et al., . Study of organic compounds–water interactions by partition in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography A**. v.1322, p.97-104, 2013.

MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A. ; ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**. v.711, p.285-293, 1998.

MILOSEVIC, M.; STALL, K. J. J.; SCHUUR, B.; HAN, A. B. Extractive concentration of aqueous salt solutions in aqueous two phase systems. **Desalination**, 324, 99-110, 2013

MONIRUZZAMAN, M. et al., . Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids. **Biochemical Engineering Journal**. v.48, p.295-314, 2010.

MÜNDGES, J.; ZIEROW, J. ; ZEINER, T. Experiment and Simulation of an Aqueous Two-Phase Extraction Process for the Purification of a Monoclonal Antibody. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. 2015.

MURUCHI, L.; GALLEGUILLOS, H. R. ; JIMENEZ, Y. P. Aqueous two-phase system of poly (ethylene glycol) 4000 and ferrous sulfate at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**. 2015.

NAMEROFF, T.; GARANT, R. ; ALBERT, M. Adoption of green chemistry: an analysis based on US patents. **Research Policy**. v.33, p.959-974, 2004.

OSHIMA, T.; OSHIMA, C. ; BABA, Y. 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.

PASSOS, H. et al., . The impact of self-aggregation on the extraction of biomolecules in ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**. v.108, p.174-180, 2013.

PATEL, U. et al., . Effect of amphiphilic and non-amphiphilic polymers on micellar behaviour of nonionic surfactant Triton X-100. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.481, p.100-107, 2015.

PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K. E. ; HALVORSEN, T. G. Liquid-liquid extraction procedures for sample enrichment in capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**. v.902, p.91-105, 2000.

PEI, Y. et al., . Partitioning behavior of amino acids in aqueous two-phase systems formed by imidazolium ionic liquid and dipotassium hydrogen phosphate. **Journal of Chromatography A**. v.1231, p.2-7, 2012.

PEI, Y. et al., . Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. **Separation and Purification Technology**. v.64, p.288-295, 2009.

PEREIRA, J. F. et al., . Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems. **Green Chemistry**. v.12, p.1661-1669, 2010.

PEREIRA, M. M. et al., . Enhanced extraction of bovine serum albumin with aqueous biphasic systems of phosphonium-and ammonium-based ionic liquids. **Journal of biotechnology**. v.206, p.17-25, 2015.

PESSOA JUNIOR, A. ; KILIKIAN, B. V. (2005). Purificação de produtos biotecnológicos. Purificação de produtos biotecnológicos, Manole.

PRATIWI, A. I. et al., . Extraction of succinic acid by aqueous two-phase system using alcohols/salts and ionic liquids/salts. **Separation and Purification Technology**. v.155, p.127-132, 2015.

QIAO, L.; EASTEAL, A. J. The interaction between Triton X series surfactants and poly (ethylene glycol) in aqueous solutions. **Colloid and Polymer Science**, v. 276, n. 4, p. 313-320, 1998.

RANGEL-YAGUI, C.; PESSOA-JR, A. ; BLANKSCHTEIN, D. Two-phase aqueous micellar systems: an alternative method for protein purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v.21, p.531-544, 2004.

RUIZ-ANGEL, M. J. et al., . Solvent systems for countercurrent chromatography: An aqueous two phase liquid system based on a room temperature ionic liquid. **Journal of Chromatography A**. v.1151, p.65-73, 2007.

SADEGHI, R. ; JAHANI, F. Salting-in and salting-out of water-soluble polymers in aqueous salt solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.116, p.5234-5241, 2012.

SALABAT, A.; MOGHADAM, S. T. ; FAR, M. R. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of TritonX-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts. **Calphad**. v.34, p.81-83, 2010.

SANTOS, V. C.; HASMANN, F. A.; CONVERTI, A.; PESSOA JR., A.; Liquid-liquid extraction by mixed micellar systems: A new approach for clavulanic acid recovery from fermented broth. **Biochemical Engineering Journal**, 56, 75-83, 2011.

SANTOS-EBINUMA, V. C. et al., . Behavior of Triton X-114 cloud point in the presence of inorganic electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**. v.360, p.435-438, 2013.

SARAVANAN, S. et al., . Aqueous two-phase poly (ethylene glycol)–poly (acrylic acid) system for protein partitioning: Influence of molecular weight, pH and temperature. **Process Biochemistry**. v.43, p.905-911, 2008.

SHOW, P. L. et al., . Recovery of lipase derived from *Burkholderia cenocepacia* ST8 using sustainable aqueous two-phase flotation composed of recycling hydrophilic organic solvent and inorganic salt. **Separation and Purification Technology**. v.110, p.112-118, 2013.

SILVA, M. S. C.; SANTOS, V. C.; MORENI, E. A.; RANGEL-YAGUI, C. O.; Dextran sulfate/Triton X two-phase micellar systems as an alternative first purification step for clavulanic acid. **Fluid Phase Equilibria**, aceito em 26-04-2015.

SILVÉRIO, S. C. et al., . Polyethylene glycol 8000+ citrate salts aqueous two-phase systems: Relative hydrophobicity of the equilibrium phases. **Fluid Phase Equilibria**. v.407, p.298-303, 2016.

SINTRA, T. E. et al., . Phase diagrams of ionic liquids-based aqueous biphasic systems as a platform for extraction processes. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v.77, p.206-213, 2014.

TANFORD, C. (1980). The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2d Ed, J. Wiley.

TOMÉ, L. I. ET AL., . Tryptophan extraction using hydrophobic ionic liquids. **Separation and Purification Technology**. v.72, p.167-173, 2010.

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.

VENTURA, S. P. M. et al., . Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems. **Green Chemistry**. v.14, p.734-740, 2012.

WANG, X. et al., . Temperature dependence of ternary phase diagrams for water+ sodium chloride+ ethylene glycol monopropyl ether at atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**. v.398, p.26-35, 2015.

WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical reviews**. v.99, p.2071-2084, 1999.

WU, B.; ZHANG, Y. ; WANG, H. Phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid+ saccharides+ water. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.112, p.6426-6429, 2008.

WU, D. et al., . Specific cooperative effect for the enantiomeric separation of amino acids using aqueous two-phase systems with task-specific ionic liquids. **Journal of Chromatography A**. v.1395, p.65-72, 2015.

YU, C. et al., . Phase diagrams for aqueous two-phase systems containing the 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/1-propyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and trisodium phosphate/sodium sulfite/sodium dihydrogen phosphate at 298.15 K: experiment and correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v.56, p.3577-3584, 2011.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T. ; ABDIZADEH-ALIYAR, V. Phase diagrams for (liquid+ liquid) and (liquid+ solid) equilibrium of aqueous two-phase system containing {polyvinylpyrrolidone 3500 (PVP 3500)+ sodium sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)+ water} at different temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v.72, p.125-133, 2014.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEZHADEH, S. ; NASIRI, S. A new aqueous biphasic system containing polypropylene glycol and a water-miscible ionic liquid. **Biotechnology progress**. v.28, p.146-156, 2012.

ZHANG, D.; DENG, Y. ; CHEN, J. Enrichment of aromatic compounds using ionic liquid and ionic liquid-based aqueous biphasic systems. **Separation Science and Technology**. v.45, p.663-669, 2010.

ZHANG, J. et al., . Mutual coexistence curve measurement of aqueous biphasic systems composed of [bmim][BF<sub>4</sub>] and glycine, l-serine, and l-proline, respectively. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v.52, p.2488-2490, 2007.

ZHAO, H.; XIA, S. ; MA, P. Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. **Journal of chemical technology and biotechnology**. v.80, p.1089-1096, 2005.

## APÊNDICE

Tabela 1 - Dados de equilíbrio (em percentagem de massa) para o  $[C_4mim]Cl$  ( $w_1$ ) +  $C_6H_5K_3O_7$  ( $w_2$ ) +  $H_2O$  ( $w_3$ ) nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C.

LA	ILA	CLA	Globais			Fase Superior			Fase inferior		
			$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
<b>10,0°C</b>											
1	-0,95	59,34	27,04	29,97	42,99	48,22	8,01	43,78	7,34	51,02	41,64
2	-0,98	64,62	32,6	27,75	39,65	51,85	7,22	40,93	6,59	53,34	40,07
3	-1,01	64,87	28,99	30,01	41,00	52,46	8,3	39,24	6,34	53,92	39,74
4	-1,02	69,51	28,07	30,1	41,83	56,69	5,64	37,68	7,05	54,3	38,65
5	-0,99	73,85	40,67	20,87	38,46	58,61	5,05	36,34	6,67	57,54	35,79
<b>20,0°C</b>											
1	-1,07	50,92	27,04	29,97	42,99	46,39	11,50	42,12	9,25	46,32	44,43
2	-1,00	59,19	32,60	27,75	39,65	49,77	9,22	41,02	7,95	51,09	40,96
3	-0,97	63,72	28,99	30,01	41,00	52,07	7,84	40,09	7,73	53,61	38,66
4	-1,04	71,00	31,72	30,92	37,36	58,47	5,70	35,83	7,29	54,92	37,79
5	-1,11	79,80	38,16	26,87	34,98	65,60	3,15	31,24	6,39	56,64	36,98
<b>25,0°C</b>											
1	-0,85	49,81	27,04	29,97	42,99	44,88	10,31	44,81	12,52	48,17	39,32
2	-0,88	59,22	32,6	27,75	39,65	49,7	7,20	43,10	10,55	51,63	37,81
3	-0,88	63,91	28,99	30,01	41,00	52,10	6,37	41,53	9,84	54,32	35,84
4	-0,85	68,64	28,07	30,1	41,83	52,11	5,65	42,24	7,71	58,00	34,29
5	-0,87	73,70	40,67	20,87	38,46	56,62	4,41	38,97	8,31	60,07	31,62
<b>35,0°C</b>											
1	-0,81	48,57	27,04	29,97	42,99	42,46	12,91	44,63	11,79	50,57	37,65
2	-0,81	54,89	32,60	27,75	39,65	44,60	12,17	43,23	10,01	54,80	35,20
3	-0,85	61,69	28,99	30,01	41,00	49,33	9,43	41,23	9,27	56,34	34,39
4	-0,86	67,56	31,72	30,92	37,36	54,07	6,86	39,07	9,98	58,04	31,98
5	-0,89	76,36	38,16	26,87	34,98	59,74	4,67	35,59	8,85	61,59	29,56
<b>40,0°C</b>											
1	-0,89	48,53	27,04	29,97	42,99	44,38	11,55	48,11	12,09	47,78	40,14
2	-0,87	55,01	32,6	27,75	39,65	46,38	10,56	46,08	10,2	52	37,79
3	-0,81	63,09	28,99	30,01	41,00	48,43	8,82	44,71	8,59	57,74	33,67
4	-0,88	72,83	31,72	30,91	41,83	54,63	6,75	38,62	6,66	61,55	31,8
5	-0,90	76,35	38,16	26,87	38,46	58,12	5,67	36,21	7,04	62,42	30,55

Fonte: do autor

Tabela 2 - Dados da curva de equilíbrio (em porcentagem de massa) para o  $[C_4mim]Cl (w_1) + C_6H_5K_3O_7 (w_2)$  nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C.

10,0°C		20,0°C		25,0°C		35,0°C		40,0°C	
w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>
55,63	5,42	54,31	6,29	65,57	2,67	57,66	4,79	57,55	5,81
49,91	6,77	50,20	7,70	59,88	3,98	54,87	5,36	54,92	6,44
47,05	7,48	45,58	9,89	55,56	4,92	52,01	6,43	52,12	7,59
41,87	9,40	42,49	11,42	50,81	6,66	49,32	7,50	49,65	8,53
38,66	11,03	39,09	12,83	48,13	7,56	45,11	10,03	45,38	11,03
34,20	14,02	35,83	14,57	45,42	9,05	42,10	12,18	42,31	13,23
32,40	15,46	32,40	17,19	43,36	10,05	39,51	13,14	39,82	14,90
26,87	19,55	29,34	20,03	41,13	11,45	37,07	16,02	37,48	17,41
22,05	23,72	25,74	23,51	38,85	12,60	34,01	19,07	34,24	20,44
17,23	29,26	22,83	26,45	37,13	14,23	31,12	21,00	32,34	23,26
14,42	33,44	19,76	29,72	35,40	16,11	29,12	23,47	29,40	25,87
13,25	35,66	18,05	31,69	33,66	18,38	26,85	26,42	27,06	28,79
11,04	39,10	16,34	34,73	29,58	21,02	24,25	30,32	24,43	31,61
8,24	43,13	14,79	36,80	27,16	23,53	21,77	33,11	21,94	34,43
-	-	12,92	39,10	24,74	26,94	19,04	35,91	19,44	37,26
-	-	11,54	40,95	21,83	30,96	16,42	38,21	14,74	42,47
-	-	-	-	19,27	33,85	12,36	43,65	11,08	48,01
-	-	-	-	17,20	36,48	11,13	46,88	-	-
-	-	-	-	16,01	39,00	-	-	-	-

Fonte: do autor

Tabela 3 - Dados da curva de equilíbrio (em percentagem de massa) para o [C<sub>4</sub>mim]Cl (w<sub>1</sub>) + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (w<sub>2</sub>) + H<sub>2</sub>O (w<sub>3</sub>) nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C.

LA	ILA	CLA	Globais			Fase Superior			Fase inferior		
			w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
<b>10,0°C</b>											
1	-1,10	72,90	36,00	22,10	41,90	55,54	1,75	42,71	1,65	50,84	47,51
2	-1,12	78,04	37,10	23,25	39,65	59,62	1,35	39,03	1,51	53,44	45,06
3	-0,99	84,85	37,80	24,55	37,65	61,09	1,09	37,82	1,42	61,41	37,17
4	-0,93	90,32	39,25	25,95	34,80	63,15	0,93	35,92	1,49	66,94	31,57
5	-0,88	93,46	40,27	27,45	32,28	63,53	0,81	35,66	1,71	70,90	27,39
<b>20,0°C</b>											
1	-1,04	56,51	27,04	18,67	54,29	42,80	3,62	53,58	2,14	42,88	54,98
2	-1,05	62,10	30,06	20,00	49,94	46,48	3,62	49,90	1,55	46,48	51,97
3	-1,13	74,03	33,99	21,01	45,00	56,89	1,99	41,12	1,45	51,05	47,50
4	-1,07	80,93	36,00	22,10	41,90	60,54	1,46	38,01	1,42	56,72	41,86
5	-1,09	84,20	37,27	23,45	39,28	63,38	1,19	35,43	1,37	58,15	40,48
<b>25,0°C</b>											
1	-1,33	55,03	27,04	18,67	54,29	50,48	2,81	46,71	6,55	35,96	57,49
2	-1,36	67,78	30,06	20,00	49,94	59,37	1,55	39,08	4,79	41,74	53,48
3	-1,30	74,90	33,99	21,01	45	64,31	0,90	34,78	4,89	46,49	48,61
4	-1,36	81,67	36,00	22,10	41,9	68,90	0,56	30,54	3,16	49,02	47,81
5	-1,29	84,09	37,27	23,45	39,28	69,94	0,42	29,64	3,54	52,00	44,46
<b>35,0°C</b>											
1	-1,24	50,40	27,04	18,67	54,29	41,64	8,35	50,00	2,46	40,05	57,49
2	-1,29	61,55	30,06	20,00	49,94	49,69	6,24	44,07	1,00	43,91	55,09
3	-1,34	67,18	33,99	21,01	45,00	55,30	5,01	39,69	1,50	45,23	53,27
4	-1,27	75,27	36,00	22,10	41,90	60,70	3,46	35,84	1,51	49,97	48,52
5	-1,26	82,03	37,27	23,45	39,28	65,70	2,14	32,16	1,52	53,23	45,25
<b>40,0°C</b>											
1	-1,20	70,97	36,00	22,10	41,90	57,10	2,07	40,83	2,65	47,58	49,77
2	-1,20	75,91	37,10	23,25	39,65	60,47	1,43	38,11	2,22	50,11	47,67
3	-1,31	82,64	37,80	24,55	37,65	67,22	3,54	29,24	1,45	53,58	44,97
4	-1,22	92,61	39,25	25,95	34,80	73,11	0,87	26,02	1,48	59,58	38,94
5	-1,24	94,28	40,27	27,45	32,28	75,00	1,50	23,50	1,70	60,79	37,50

Fonte: do autor

Tabela 4 - Dados de equilíbrio (em percentagem de massa) para o  $[C_4mim]Cl (w_1) + K_2CO_3 (w_2) + H_2O (w_3)$  nas temperaturas de 10,0 à 40,0 °C.

10,0°C		20,0°C		25,0°C		35,0°		40,0°C	
w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>
72,71	0,81	61,74	1,22	69,50	0,53	64,46	2,47	62,49	2,01
68,92	1,03	57,37	1,57	66,29	0,84	59,16	3,67	58,98	2,26
63,35	1,82	52,14	1,73	62,49	1,30	55,56	4,65	47,93	4,98
61,03	1,82	47,00	2,22	59,56	1,30	51,46	5,63	45,17	5,98
54,63	2,22	42,98	3,20	55,19	2,25	46,32	6,83	41,31	7,28
48,76	3,25	37,10	5,15	48,77	3,35	44,90	7,92	37,48	9,23
41,35	4,52	31,43	6,96	46,02	4,42	40,90	8,67	33,43	12,02
35,08	5,92	25,93	9,40	41,53	5,60	36,88	10,97	28,67	15,29
28,63	8,34	21,34	12,51	34,11	8,14	29,53	14,02	24,84	19,39
22,97	10,88	17,13	16,26	28,63	10,59	25,20	18,38	16,39	27,23
17,89	14,19	12,75	19,88	22,97	14,68	20,40	22,09	12,56	30,82
12,99	19,01	9,80	24,45	18,85	18,04	17,13	26,34	9,25	34,75
8,89	22,96	7,25	28,04	16,13	20,77	13,58	30,15	5,96	38,66
7,33	26,77	5,04	31,80	13,39	24,68	9,20	34,19	4,13	42,76
5,17	31,23	3,58	36,39	10,27	28,30	5,71	37,89	3,03	45,70
4,58	34,78	2,65	40,64	9,63	30,49	2,69	41,81	1,92	48,16
3,82	38,47	1,31	44,67	8,31	32,12	2,51	46,06	-	-
3,04	40,71	1,09	47,74	6,27	34,73	-	-	-	-
2,60	44,85	-	-	5,78	36,12	-	-	-	-
2,11	49,14	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: do autor