

Kelly Cristina Nascimento Alves

**Modelagem Termodinâmica de Sistemas Aquosos Bifásicos
Contendo Sais e Polímeros**

São Paulo
2008

Kelly Cristina Nascimento Alves

**Modelagem Termodinâmica de Sistemas Aquosos Bifásicos
Contendo Sais e Polímeros**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2008

Kelly Cristina Nascimento Alves

**Modelagem Termodinâmica de Sistemas Aquosos Bifásicos
Contendo Sais e Polímeros**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de
Alcântara Pessoa Filho

São Paulo
2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de abril de 2008.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

FICHA CATALOGRÁFICA

Alves, Kelly Cristina Nascimento
Modelagem termodinâmica de sistemas aquosos
bifásicos
contendo sais e polímeros / K.C.N. Alves. -- Edição
revisada -- São Paulo, 2008.
118 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da
Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Termodinâmica 2. Modelagem de dados 3.
Equilíbrio
líquido-líquido 4. Sistemas aquosos bifásicos I.
Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha
família e ao meu marido.

Agradecimentos

Nesta ocasião singular não poderia deixar de expressar minha gratidão e apreço pelas pessoas especiais que contribuíram para essa importante etapa.

A toda minha família, em especial minha avó e minha mãe, pela confiança e carinho sempre presentes.

Ao meu marido pelo amor e companheirismo inestimáveis.

Ao professor Pedro Pessôa pela orientação e apoio constantes conduzidos durante todo o trabalho.

Aos meus amigos e professores que contribuíram de maneira especial e a todos que direta ou indiretamente colaboraram na concretização deste projeto.

Ao CNPQ pelo incentivo na realização deste sonho.

"O poder nasce do querer. Sempre que o homem aplicar a veemência e perseverante energia de sua alma a um fim, vencerá os obstáculos, e, se não atingir o alvo fará, pelo menos, coisas admiráveis".

(Dale Carnegie)

Resumo

Neste trabalho estudou-se a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos formados por um polímero neutro, especificamente o poli(etileno glicol), e um sal. O modelo implementado é baseado na equação de Pitzer para soluções de eletrólitos, dele diferindo ao considerar a influência das propriedades do polímero no cálculo da constante dielétrica e da densidade do meio, presentes no cálculo do termo relativo às interações de longo alcance da energia de Gibbs excedente. Além disso, procurou-se também considerar a dependência dos parâmetros relativos ao polímero com respeito ao tamanho de sua cadeia. Dados experimentais obtidos da literatura foram utilizados para a obtenção dos parâmetros ajustáveis do modelo, em cuja implementação foi utilizada a linguagem FORTRAN. A alteração nas propriedades do meio modificou o estado de equilíbrio calculado, fato que pôde ser observado por meio da análise de fatores como o desvio entre a composição calculada pelos modelos e os valores experimentais em cada fase e a inclinação da linha de amarração. Em alguns sistemas o desempenho do modelo modificado foi superior nesses parâmetros, mas em termos gerais a modificação no cálculo da constante dielétrica e da densidade não resultou em melhora no cálculo do equilíbrio de fases, por vezes piorando-o, de modo que investigações específicas sobre o termo de longo alcance foram conduzidas para verificar a razão deste comportamento. A inclusão de parâmetros ternários aumentou a capacidade de correlação de ambos os modelos. No que diz respeito à possibilidade de correlação dos parâmetros de interação como função do tamanho da cadeia polimérica, que poderia levar a um modelo preditivo, observou-se que somente para tamanhos grandes de cadeia foi possível estabelecer uma dependência direta e inequívoca.

Palavras-Chave: termodinâmica, modelagem, equilíbrio líquido-líquido, sistemas aquosos bifásicos.

Abstract

The thermodynamic modeling of phase equilibrium in aqueous two phase systems containing the neutral polymer poly(ethylene glycol) and a salt was studied in this work. The implemented model is based on the Pitzer equation for electrolytes solutions, modified in order to account for the influence of polymer properties in both the medium dielectric constant and the medium density, values which are present in long range term of the excess Gibbs energy. The dependence of the adjustable parameters on the polymer molecule size was also investigated. Experimental data from literature were used to obtain the adjustable parameters of the model, in whose implementation the FORTRAN computer language was used. The changes introduced into the long range term resulted in a shift of the calculated equilibrium compositions, which could be observed by analyzing the deviation between calculated and experimental compositions and tie-line slopes. For some systems the performance of the modified model was superior, but in most cases the changes introduced did not result in a significant improvement in phase equilibrium calculations, and even worsened them. Specific investigations on the long range term were carried out to verify the reason for such behavior. The insertion of ternary parameters increased the correlation capacity of both models. Concerning the hypothesis that the interaction parameters can be directly related to the polymer chain size, which might eventually lead to a predictive model, it was noticed that a direct dependency holds only for larger chain sizes.

Keywords: thermodynamics, modeling, liquid-liquid equilibrium, aqueous two-phase systems.

Lista de Ilustrações

- Figura 1.** Equilíbrio de fases do sistema água, PEG 6000 e K_2HPO_4 . Linhas pontilhadas – linhas de amarração; linha contínua – curva binodal; triângulo – composições de fase em equilíbrio. (Großmann *et al.* 1995b).....05
- Figura 2.** Fluxograma da sub-rotina da entrada de dados para a minimização da energia livre de Gibbs.....35
- Figura 3.** Fluxograma da sub-rotina do cálculo da energia livre de Gibbs total para cada fase.....36
- Figura 4.** Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....40
- Figura 5.** Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....40
- Figura 6.** Correlação do modelo de Pitzer em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000).....42
- Figura 7.** Correlação do modelo modificado em interações de longo alcance

para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000).....43

Figura 8. Correlação do modelo de Pitzer em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero e concentrações de sal inferiores a 1% para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água.....44

Figura 9. Correlação do modelo modificado em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero e concentrações de sal inferiores a 1% para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água.....45

Figura 10. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....46

Figura 11. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....47

Figura 12. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....47

Figura 13. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....48

Figura 14. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....48

Figura 15. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....49

Figura 16. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K.

Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....	49
Figura 17. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....	50
Figura 18. Correlação do modelo de Pitzer em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995).....	53
Figura 19. Correlação do modelo modificado em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995).....	53
Figura 20. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello <i>et al.</i> 1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....	55
Figura 21. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+	

PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....55

Figura 22. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....56

Figura 23. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....56

Figura 24. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....57

Figura 25. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais(Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do pelo modelo.....57

Figura 26. Correlação do modelo modificado com parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....58

- Figura 27.** Correlação do modelo modificado com parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....58
- Figura 28.** Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} fixo e λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....59
- Figura 29.** Correlação do modelo modificado com parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....59
- Figura 30.** Correlação das interações de longo alcance do modelo de Pitzer para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.* 1996).....62
- Figura 31.** Correlação das interações de longo alcance do modelo modificado para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.* 1996).....62

Figura 32. Correlação do modelo de Pitzer sem consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....64

Figura 33. Correlação do modelo modificado sem consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....64

Figura 34. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....66

Figura 35. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....66

Figura 36. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial parâmetros e λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....67

Figura 37. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema

composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....67

Figura 38. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....68

Figura 39. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....68

Figura 40. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....69

Figura 41. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....69

Figura 42. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....70

Figura 43. Correlação do modelo de Pitzer para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).....72

Figura 44. Correlação do modelo modificado para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).....73

Figura 45. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....74

Figura 46. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....75

Figura 47. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial parâmetros e λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 800 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....75

Figura 48. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema

composto por fosfato de potássio+ PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....76

Figura 49. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....76

Figura 50. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....77

Figura 51. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....77

Figura 52. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....78

Figura 53. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....78

Figura 54. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....79

Figura 55. Correlação do modelo de Pitzer para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).....81

Figura 56. Correlação do modelo modificado para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 8000 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).....82

Figura 57. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 300 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....83

Figura 58. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 600 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....84

Figura 59. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio

de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 1000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....85

Figura 60. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 6000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....85

Figura 61. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....83

Figura 62. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 20000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....86

Figura 63. Correlação do modelo modificado com parâmetro Λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 300 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....86

Figura 64. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 600 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento –

predição do modelo.....87

Figura 65. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 1000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....87

Figura 66. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 6000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....88

Figura 67. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....88

Figura 68. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 20000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.....89

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Dados experimentais obtidos através da literatura. Fórmulas e fontes.....32
- Tabela 2.** Parâmetros binários obtidos para o modelo original de Pitzer em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.....98
- Tabela 3.** Parâmetros binários obtidos para o modelo de Pitzer modificado em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.....100
- Tabela 4.** Valores dos intervalos das inclinações das linhas de amarração obtidos para os modelos de Pitzer original e Pitzer modificado.....102
- Tabela 5.** Alguns valores dos parâmetros ternários sal-sal-polímero obtidos para o modelo original de Pitzer em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.....105
- Tabela 6.** Alguns valores dos parâmetros ternários sal-sal-polímero obtidos para o modelo de Pitzer modificado em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.....105
- Tabela 7.** Alguns valores dos parâmetros ternários sal-polímero-polímero obtidos para o modelo original de Pitzer em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.....106
- Tabela 8.** Alguns valores dos parâmetros ternários sal-polímero-polímero obtidos para o modelo de Pitzer modificado em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.....106
- Tabela 9.** Valores dos parâmetros sal-monômero para o modelo original de Pitzer.....107

Tabela 10. Valores dos parâmetros sal- monômero para o modelo de Pitzer modificado.....	107
Tabela 11. Valores dos parâmetros sal-sal- monômero para o modelo original de Pitzer.....	108
Tabela 12. Valores dos parâmetros sal-sal- monômero para o modelo de Pitzer modificado.....	108
Tabela 13. Valores dos parâmetros sal- monômero-monômero para o modelo de Pitzer.....	108
Tabela 14. Valores dos parâmetros sal- monômero-monômero para o modelo de Pitzer modificado.....	109
Tabela 15. Parâmetros sal-polímero para modelo de Pitzer através do ajuste pelo número de monômeros.....	110
Tabela 16. Parâmetros sal-polímero para modelo de Pitzer modificado através do ajuste pelo número de monômeros.....	110
Tabela 17. Parâmetros sal-sal-polímero para modelo original de Pitzer através do ajuste pelo número de monômeros.....	111
Tabela 18. Parâmetros sal-sal-polímero para modelo de Pitzer modificado através do ajuste pelo número de monômeros.....	112
Tabela 19. Parâmetros sal-polímero-polímero para modelo original de Pitzer através do ajuste pelo número de monômeros.....	113
Tabela 20. Parâmetros sal-polímero-polímero para modelo de Pitzer modificado através do ajuste pelo número de monômeros.....	114

Lista de Símbolos

A_γ	parâmetro físico relacionado ao trabalho necessário para aproximar duas cargas [$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$]
A_{11}	coeficiente do virial resultante das interações entre duas moléculas do soluto tipo 1 do modelo VERS
a	atividade
a	menor distância entre os íons [m]
a_w	atividade da água
a_{lm}	parâmetro de sítios de interações do modelo VERS
b_{lmn}	parâmetro de sítios de interações do modelo VERS
b_s	constante dependente do solvente no modelo de Pitzer [$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$]
C	valência para íons e quantidade para moléculas
c	número de espécies químicas
$conc.$	Concentração [$\text{mol}.\text{m}^{-3}$]
D	constante dielétrica [$\text{F}.\text{m}^{-1}$]
E	parâmetro de energia do modelo de Wilson [J]
e	carga do elétron [C]
F	grau de liberdade
f	número de fases
f_v	fração volumétrica
G	energia livre de Gibbs extensiva [J]
\underline{G}	energia livre de Gibbs intensiva [$\text{J}.\text{mol}^{-1}$]
g	energias de interação entre espécies do modelo NRTL [J]
H	parâmetro de energia do modelo de Wilson [J]
h	entalpia de interação [J]
I	força iônica [$\text{mol}.\text{kg}^{-1}$]
I_x	força iônica em escala para fração molar
K_i	unidade por polímero de solvente
\ln	logaritmo natural
M	massa molar [$\text{kg}.\text{mol}^{-1}$]
m	molalidade [$\text{mol}.\text{kg}^{-1}$]

N	número de espécies
N_{AV}	número de Avogadro [mol ⁻¹]
n	quantidade de matéria [mol]
n°	quantidade total de matéria [mol]
$n_{\text{monômeros}}$	número de monômeros que compõem a cadeia polimérica
P	pressão [Pa]
PEG	poli(etileno glicol)
Q	parâmetro de superfície do grupo
q	parâmetro de superfície
R	constante dos gases [8.413 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
r	número de segmentos de espécies água ou polímero
r	linhas de amarração
s	parâmetro do modelo UNIQUAC
T	temperatura [K]
V	volume da molécula [m ³]
w	fração mássica
X	fração molar efetiva
x	fração molar
z	coordenada constante do modelo UNIQUAC
Z_c	número de coordenação efetivo do sistema do modelo de Wilson
Z_i	valência do íon i

Letras Gregas

α	parâmetro não aleatório da equação NRTL
α	constante da equação de Pitzer
β_{ij}	parâmetro comum de ajuste entre os modelos de equações do virial
γ	coeficiente de atividade
ϵ_0	permissividade do vácuo [F.m ⁻¹]
ϵ_r	permissividade relativa
Φ_i^*	fração de segmento do modelo UNIQUAC

Γ	parâmetro de energia para o modelo NRTL [J]
κ	comprimento inverso de Debye [m ⁻¹]
λ_{ij}	parâmetro de interação entre duas moléculas <i>i</i> e <i>j</i> [kg.mol ⁻¹]
Λ_{ijk}	parâmetro de interação entre três moléculas de soluto <i>i</i> , <i>j</i> e <i>k</i> [kg.mol ⁻¹]
μ	potencial químico [J.mol ⁻¹]
ν	número de cátions ou ânions do sal
Θ	fração superficial do modelo VERS
$\Theta_l^{(i)}$	fração superficial do grupo <i>l</i> na molécula <i>i</i> do modelo VERS [1]
θ	fração de área do modelo UNIQUAC
ρ	densidade [kg.m ⁻³]
τ	parâmetro binário da equação NRTL

Subscritos

a, a', a''	ânion
c, c', c''	cátion
c	número de componentes
ca	sal
d, m, n	grupos de solutos
i, j, k	espécie química qualquer
m, m'	segmentos de espécies neutras.
p	polímero
r	mistura de segmentos de espécies neutras
s	solvente
w	água
+	cátion
-	ânion

Sobrescritos

E	quantidade excedente
f	número de fases em equilíbrio
LR	longo alcance
mis	mistura
p	contadores
pdh	Debye-Huckel por Pitzer
ref	estado de referência
SR	curto alcance
calc	calculado
exp	experimental

Sumário

1. Introdução	01
1.1 Definições Gerais.....	01
1.2 Modelagem do equilíbrio termodinâmico.....	05
1.3. Objetivo.....	09
2. Revisão Bibliográfica	10
2.1 Modelagem de soluções de eletrólitos - histórico.....	10
2.2 Modelagem da não idealidade da fase líquida.....	11
2.3 Modelagem de sistema aquosos bifásicos.....	18
2.3.1 Modelos de equações de expansões do virial.....	18
2.3.2 Expansões de outras teorias de modelos termodinâmicos.....	22
3. Fundamentos teóricos	26
3.1 Desenvolvimento do modelo.....	26
3.2 Modelagem do sistema binário.....	28
3.3 Equilíbrio líquido-líquido.....	29
4. Materiais e métodos	32
4.1 Dados experimentais.....	32
4.2 Programação de rotinas computacionais.....	34
4.3 Sub-rotinas.....	35
5. Resultados e Discussões	38
5.1 Sal do tipo 1:1.....	39
5.2 Sal do tipo 2:1.....	45
5.3 Sal do tipo 2:2.....	54
5.4 Sal do tipo 3:1.....	63
5.4.1 Sistema com PEG 400.....	65
5.4.2 Sistema com PEG 8000.....	74
5.5 Análise da influência do tamanho da cadeia polimérica.....	82
6. Conclusões	90
Referência Bibliográficas	92
Apêndice A – Tabelas obtidas na simulação do modelo	98

Apêndice B – Equações para a atividade da água do termo de longo alcance.....	116
--	------------

1. Introdução

É documentado na literatura – por exemplo, por Hatti-Kaul (2001) e Clonis (2006) – o fato de que considerável parcela dos custos de investimento e operação de uma indústria de transformação biotecnológica concentra-se nos processos de separação e purificação dos produtos. Sabe-se que a modelagem dessas operações envolve necessariamente a resolução de um extenso conjunto de equações relacionadas a balanços de massa e energia, relações de equilíbrio de fases e equações de transferência de momento, massa e calor. Com exceção das relações de balanço de massa, todas as outras etapas dependem, em maior ou menor grau, da utilização de modelos que relacionem as propriedades dos compostos e das fases envolvidos – tais como entalpia, atividade e fugacidade – à composição e às condições de temperatura e pressão da etapa do processo em que ocorre a operação em questão.

Esta constatação justifica, em grande parte, a pesquisa na elaboração de modelos termodinâmicos cada vez mais acurados, principalmente para o estudo de operações que envolvam equilíbrio de fases, tais como a extração líquido-líquido. No caso de propriedades relacionadas diretamente ao cálculo do equilíbrio de fases, como por exemplo, a fugacidade e a atividade, exceto em sistemas muito próximos da idealidade não é possível conhecer de antemão quaisquer de seus valores, e dados experimentais são imprescindíveis; entretanto, mesmo nestes casos modelos são necessários: pelo fato de essas propriedades não poderem ser determinadas exatamente em todas as condições possíveis, é necessário o uso de modelos para interpolar dados experimentais e, eventualmente, extrapolá-los.

1.1 Definições Gerais

Uma primeira definição importante a se ter em mente é o próprio conceito de modelo. Conforme o Novo Dicionário Básico da Língua Portuguesa de Aurélio Buarque de Holanda, modelo é um “*conjunto de hipóteses sobre a estrutura e o comportamento dum sistema físico pelo qual se procura explicar ou prever, dentro*

de uma teoria científica, as propriedades do sistema". No caso do equilíbrio de fases, a teoria científica em questão é a Termodinâmica. Enquanto por modelagem entende-se a criação ou modificação de um modelo, reserva-se o termo *simulação* à utilização efetiva de um modelo na previsão do comportamento de um sistema real. As técnicas matemáticas utilizadas na simulação não devem interferir no desempenho do modelo, mas em outros aspectos, como o tempo necessário ao cálculo computacional. É possível distinguir modelos fenomenológicos e empíricos, entendendo-se por modelos fenomenológicos aqueles que tratam do estudo descritivo de fenômenos, baseando-se em teorias existentes, e por modelos empíricos aqueles que se guiam e se fundamentam apenas na experiência, excluindo qualquer teoria própria para análise das premissas e dos resultados de sua aplicação.

Nessa dissertação entende-se por sistemas aquosos bifásicos como sistemas em que duas fases líquidas ricas em água coexistem em equilíbrio. Tais sistemas podem ser formados pela adição à água de alguns pares de substâncias, podendo-se mencionar:

- Dois polímeros neutros, como poli(etileno glicol) e dextrana.

A separação de fases em soluções aquosas contendo dois polímeros neutros é um fenômeno muito freqüente – de fato, a miscibilidade de misturas de polímeros em água é uma exceção. Portanto, a maioria dos pares de polímeros hidrofílicos em soluções aquosas promove a coexistência de duas fases em equilíbrio em que ambas as fases contém predominantemente água e em que cada fase é mais rica em um dos dois tipos de polímeros.

A separação de fases em uma mistura polimérica pode ser atribuída à alta massa molar dos polímeros, à interação entre os seus segmentos e entre esses e o solvente (a água). A força motriz para a separação de fases em sistemas polímero-polímero-solvente é usualmente relacionada à entalpia associada às interações entre seus componentes, as quais se opõe a diminuição de entropia associada à segregação dos componentes durante a separação de fases. Além disso, a água como solvente tem a capacidade de unir-se aos polímeros com um certo número de interações não covalentes. Como as interações aumentam proporcionalmente ao tamanho das moléculas, para maiores tamanhos de cadeia a separação de fases

ocorre em sistemas com menores concentrações de polímero, pois seu grande tamanho e a correspondente baixa entropia induzem a separação.

O uso de sistemas aquosos bifásicos formados por dois polímeros neutros ocorre principalmente em bioprocessos, conforme Salabat (2001) e Madeira *et al.* (2005). Esses sistemas constituem um ambiente não desnaturante para enzimas e outras moléculas biologicamente ativas. Essa tecnologia de extração proporciona vantagens como alta capacidade, bem como facilidade na adaptação para uso industrial.

- Um polímero neutro e um sal, como poli(etileno glicol) e sulfato de amônio.

O comportamento da fase aquosa contendo polímero é também influenciado pela presença de sais – logicamente, dependendo do tipo e concentração do sal presente. Frequentemente, uma concentração suficientemente alta de sal em um sistema água-polímero pode induzir uma separação de fases, levando à formação de uma fase rica em polímero e pobre em sal e de uma fase rica em sal e pobre em polímero. A contribuição do ânion é maior que a do cátion em relação à eficiência do sal em questão em induzir a separação de fases: por exemplo, os ânions multivalentes como HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} são mais efetivos em induzir a separação de fases em conjunto com o poli(etileno glicol) (PEG).

O principal uso prático de sistemas aquosos bifásicos encontra-se na separação de misturas de compostos de origem biológica – o fato de as fases serem ricas em água assegura um ambiente adequado a esses compostos, e a diferença de composição entre as fases faz com que diferentes compostos se distribuam de maneira desigual. Como usos recentes, pode-se citar como exemplos a extração de toxinas do caldo fermentativo de *Clostridium perfringens* em Cavalcanti *et al.* (2006), o fracionamento de linhagens de células ricas em antocianina em Edahiro *et al.* (2005) e a partição de antibióticos cefalosporínicos em Bora *et al.* (2005). Ainda que existam relatos sobre a utilização desses sistemas em escala piloto e industrial, sua principal utilidade reside no pré-tratamento e na caracterização de misturas de biomoléculas em escala laboratorial (Hatti-Kaul, 2001).

Em relação a questões de cunho econômico deve-se levar em conta o uso dos componentes constituintes de cada fase e sua possível reciclagem, ambos essenciais. Esse fato favorece a escolha de sistemas aquosos bifásicos formado por

PEG e sais – sistemas que possuem também a vantagem de menor viscosidade, requerendo também um menor tempo de separação de fases.

- Um polímero neutro e um polieletrólito, como poli(etileno glicol) e poli(acrilato de sódio).

O mecanismo de separação de fases, nesse caso, é bastante semelhante àquele de sistemas contendo dois polímeros. Embora tais sistemas sejam conhecidos, são bastante escassos os estudos sobre eles. A importância do estudo de modelos termodinâmicos envolvendo polieletrólitos, de acordo com Yigui (2006), é devida ao fato de que várias de suas soluções são amplamente utilizadas na hidrometalurgia, extração de solvente, absorção química, separação biológica, química geológica e processos ligados ao meio ambiente. Entretanto, ainda são raros os estudos voltados a sua modelagem termodinâmica.

Observa-se que apesar de existirem muitos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos na literatura, são mais escassos os estudos específicos sobre sua modelagem termodinâmica: na maioria das vezes a modelagem é restrita a um conjunto de dados experimentais obtidos em um mesmo grupo de pesquisa.

Nesse trabalho investigou-se de maneira sistemática a modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos contendo polímeros não-iônicos e sais. Um exemplo do diagrama de fases de um sistema assim, como os que se pretende investigar, é apresentado na Figura 1 seguinte. Pode-se observar que as fases em equilíbrio têm composição bastante distinta: uma fase é mais rica em polímero, outra mais rica em sal; entretanto, sua característica mais marcante é sem dúvida o fato de ambas as fases terem água como seu componente principal. O diagrama de fases dependerá principalmente dos componentes do sistema (sal e polímero utilizados), do tamanho da cadeia do polímero e da temperatura.

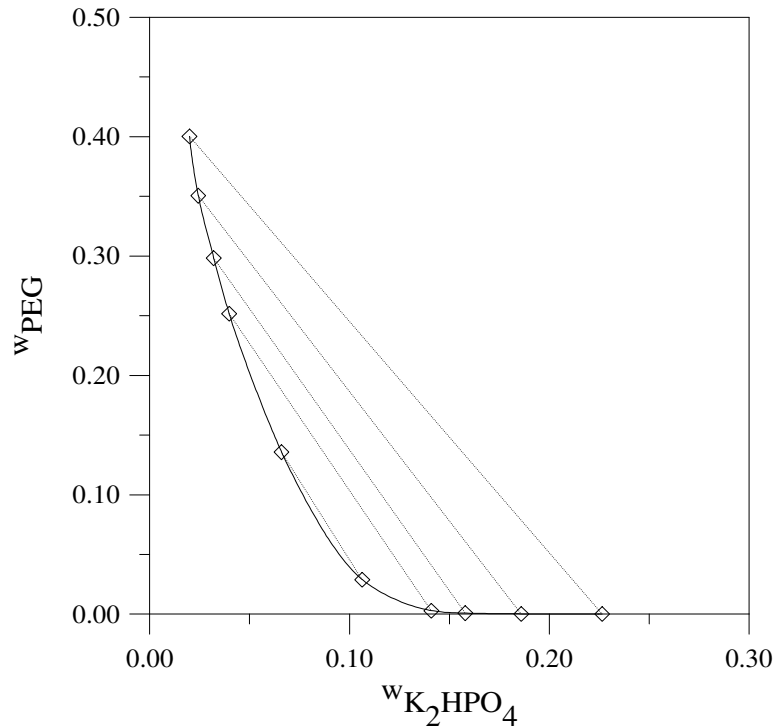


Figura 1. Equilíbrio de fases do sistema água, PEG 6000 e K_2HPO_4 . Linhas pontilhadas – linhas de amarração; linha contínua – curva binodal; losangos não preenchidos – composições de fases em equilíbrio. (Großmann et al. 1995b).

1.2 Modelagem do equilíbrio termodinâmico

Por modelagem termodinâmica, no contexto desse trabalho, entende-se a modelagem do equilíbrio de fases; assim, é importante ter em mente a definição de equilíbrio. A palavra *equilíbrio* denota uma condição estática, a ausência de modificações; em termodinâmica, ela é usada não somente para significar ausência de modificações, mas também a ausência de qualquer *tendência* para modificações em uma escala macroscópica (Smith *et al.* 2000). Dessa forma, um sistema em equilíbrio é aquele que se mantém em condições nas quais não há tendência para ocorrer uma modificação de estado. Como qualquer tendência de modificação é causada por uma força motriz de algum tipo, a ausência de tal tendência indica também a ausência de qualquer força motriz, de modo que um sistema em equilíbrio pode ser descrito como aquele no qual todas as forças estão completamente equilibradas. A ocorrência de modificações em sistemas que não estão em equilíbrio depende da força motriz bem como de sua resistência: muitos sistemas não sofrem

modificações mensuráveis, mesmo sob a influência de forças motrizes significativas, porque a resistência às modificações é muito grande.

Como já dito anteriormente, um sistema aquoso bifásico é um sistema em que coexistem em equilíbrio duas fases líquidas; assim, o cálculo das composições em equilíbrio deve ser feito por meio do mesmo equacionamento usual para esse tipo de equilíbrio – o formalismo da Termodinâmica não se altera com as características particulares do sistema a ser descrito.

A condição necessária de equilíbrio de fases (mas não suficiente, pois é satisfeita também em pontos de máximo da energia de Gibbs) é dada pela igualdade de temperatura, pressão e potencial químico de todos os c compostos presentes em todas as f fases do sistema:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^f \quad (1)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^f \quad (2)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^f \quad \forall i, \quad 1 \leq i \leq c \quad (3)$$

No caso de cálculos de equilíbrio líquido-líquido, a igualdade de temperaturas e pressões é suposta *a priori* (a influência da pressão normalmente é negligenciada nos cálculos), e a igualdade de potenciais químicos é substituída pela igualdade das atividades.

Sabe-se que o estado de um fluido puro e homogêneo é determinado sempre que duas propriedades termodinâmicas intensivas foram especificadas, ou seja, que independem do tamanho do sistema e são dependentes somente do estado em que o sistema se encontra. Por outro lado, se um único composto está presente em duas fases em equilíbrio, o estado do sistema é definido se somente uma dessas propriedades for especificada. O número de variáveis independentes que devem ser especificadas arbitrariamente para estabelecer o estado intensivo de qualquer sistema, isto é, o número de *graus de liberdade* F do sistema, é dado pela regra das fases de Gibbs, que a deduziu em 1875; para sistemas não-reativos:

$$F = 2 - f + c \quad (4)$$

em que f é o número de fases em equilíbrio e c o número de espécies químicas.

O estado intensivo de um sistema multifásico é estabelecido quando sua temperatura, sua pressão e a composição de todas as suas fases são especificadas. A regra de fases mostra, porém, que elas não são totalmente independentes, e

fornece o número de variáveis deste conjunto que necessariamente devem ser especificadas para fixar o estado de equilíbrio.

O estado de equilíbrio de um sistema mantido a pressão e temperatura constantes corresponde àquele em que a energia de Gibbs total do sistema é mínima em relação a todos os estados acessíveis ao sistema. Logo, uma separação de fases estará ligada a uma mudança de concavidade na curva de energia de Gibbs e não a um aumento no valor de G . Matematicamente, pode-se escrever essa condição como um problema de otimização não-linear – para um sistema em que haja f fases em equilíbrio:

Minimizar

$$G = \sum_{p=1}^f \sum_{i=1}^c n_i^p \mu_i^p \quad (5)$$

sujeito a

$$\sum_{p=1}^f n_i^p - n_i^0 = 0 \quad \forall i, \quad 1 \leq i \leq c \quad (6)$$

$$n_i^p \geq 0 \quad \forall i, \forall p, \quad 1 \leq i \leq c, \quad 1 \leq p \leq f \quad (7)$$

$$n_i^p \in \mathfrak{R} \quad \forall i, \forall p, \quad 1 \leq i \leq c, \quad 1 \leq p \leq f \quad (8)$$

em que G é a energia de Gibbs total do sistema, n_i^0 é a quantidade de matéria total de um composto i no sistema, μ_i^p é o potencial químico e n_i^p a quantidade de matéria desse composto em uma fase p . Em sistemas em que estejam presentes fases líquidas, é comum a utilização do conceito de atividade, definida por meio da relação:

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i \quad (9)$$

em que μ_i^{ref} é o potencial químico em um estado de referência, que necessariamente deve estar à mesma temperatura do sistema, e a_i é a atividade. No caso específico do estudo do equilíbrio líquido-líquido, com duas fases, em que o estado de referência como regra é o mesmo para todas as fases presentes, pode-se reescrever o problema de minimização da equação (5) como:

$$G = \sum_{p=1}^2 \sum_{i=1}^c n_i^p [\mu_i^{ref} + RT \ln a_i^p]$$

Portanto, minimizar

$$\frac{G - \sum_{i=1}^c n_i^0 \mu_i^{ref}}{RT} = \sum_{p=1}^2 \sum_{i=1}^c n_i^p \ln a_i^p \quad (10)$$

sujeito às mesmas restrições do balanço de massa.

Quando o cálculo do estado de equilíbrio for conduzido por meio da minimização da energia de Gibbs, a equação (3), escrita em termos de atividade, pode ser usada para verificar o cálculo corretamente.

Freqüentemente soluções líquidas são mais facilmente tratadas através de propriedades que medem o seu afastamento não do comportamento de gás ideal (implícito no conceito de fugacidade), mas do comportamento de mistura líquida ideal. Assim, em modelagem termodinâmica, é comum utilizarem-se equações para a energia de Gibbs excedente (G^E) – a energia de Gibbs excedente é a diferença entre a variação de energia de Gibbs devida à mistura no sistema real e aquela que ocorreria se o sistema correspondesse a uma mistura ideal. Essa ferramenta é também utilizada para o coeficiente de atividade (γ): o coeficiente de atividade é a razão entre a atividade de um composto e sua concentração. De maneira geral, essas grandezas são preferidas por permitirem diretamente a avaliação do quão não-ideal é o sistema.

As equações apresentadas anteriormente são exatas, ou seja, são relações que tem de ser satisfeitas por qualquer sistema em equilíbrio. Entretanto, não é possível deduzir a forma da função que relaciona temperatura, pressão e composição à atividade dos compostos usando o formalismo exato da Termodinâmica: essa expressão depende não somente das propriedades dos compostos envolvidos, mas também da maneira como interagirão quando em mistura. Assim, no contexto desse trabalho, modelar significa propor expressões para a atividade dos compostos presentes; essa proposição deve ser feita respeitando-se restrições exatas pertinentes (como a equação de Gibbs-Duhem) e de tal maneira que o estado de equilíbrio calculado por meio do modelo seja o mais próximo possível dos valores experimentalmente determinados.

No caso de sistemas contendo eletrólitos, como é o caso que se deseja estudar nesse trabalho, reconhecem-se duas contribuições principais à energia de Gibbs: uma contribuição relativa às interações de longo alcance e outra àquelas de curto alcance. A contribuição de longo alcance é relacionada às interações eletrostáticas entre espécies eletricamente carregadas, e tem esse nome em virtude

de essas espécies interagirem com um potencial que decai com o inverso da distância (outras interações ocorrem com um potencial que decai mais rapidamente, tendo conseqüentemente alcance menor, razão de seu nome).

Desse modo, diante das ponderações precedentes, o objetivo central almejado nesse trabalho é a avaliação da modificação de um modelo de energia de Gibbs excedente, com o estudo da importância relativa de seus parâmetros ajustáveis e da influência de variáveis pertinentes do sistema, como o tamanho da cadeia do polímero, em diversos sistemas aquosos bifásicos contendo misturas de sais e polímeros cujas composições de equilíbrio estejam disponíveis na literatura. Neste sentido, serão inicialmente apresentados na revisão bibliográfica alguns modelos baseados na termodinâmica clássica e estatística utilizados em modelagens semelhantes. Destaque é dado neste trabalho à análise e ao entendimento da modelagem termodinâmica neste tipo equilíbrio líquido-líquido, bem como sua utilização para o entendimento do fenômeno.

1.3 Objetivo

O objetivo do presente projeto é o estudo sistemático da modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros neutros por meio da equação de Pitzer e sua modificação (de modo a introduzir as propriedades do polímero no termo de longo alcance), compreendendo a investigação de uma ampla gama de sistemas encontrados na literatura e procurando estabelecer correlações entre os parâmetros ajustáveis do modelo e as variáveis pertinentes do sistema, como o tamanho da cadeia do polímero.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Modelagem de soluções de eletrólitos – histórico

Svanté Arrhenius, em 1887, propôs a primeira teoria sobre a dissociação de eletrólitos, em que a dissociação parcial do soluto e a carga do íon ocupam um lugar fundamental (*apud Zemaitis et al.* 1986). A proposta e o método do autor consistem no cálculo da dissociação gradual, abrindo caminho para a organização e a investigação teórica e experimental de soluções contendo eletrólitos. Essa teoria tem como suposições fundamentais o fato dos íons em solução estarem em um estado de movimento caótico, similar ao de um gás ideal, e o fato de que a interação dos íons na solução não afetar sua distribuição e seus movimentos.

Este modelo é adequado para soluções diluídas de eletrólitos fracos, mas está em contradição com resultados experimentais para eletrólitos fortes em soluções concentradas, nas quais há forças eletrostáticas entre os íons que devem ser levadas em consideração.

Em 1923, Peter Debye e Erich Hückel apresentaram a teoria da atração interiônica, trabalho que constitui a base da modelagem de soluções de eletrólitos (*apud Prausnitz et al.* 1986). Os autores consideraram a presença de eletrólitos fortes altamente dissociados em solução, em situações em que a concentração de íons é significativa. O aumento na concentração resulta em uma tendência à distribuição organizada dos íons em virtude das forças eletrostáticas, de modo que o potencial energético de atração iônica deve ser levado em conta na modelagem de soluções que contém eletrólitos.

2.2 Modelagem da não idealidade da fase líquida

Conforme Tester e Modell (1997), a teoria proposta em 1923 por Debye e Hückel proporciona um ponto fundamental rigoroso para diversos modelos de soluções contendo eletrólitos, embora estes resultados teóricos sejam exatos somente no limite da diluição infinita. A hipótese fundamental da teoria é que a não-idealidade de soluções de eletrólitos pode ser separada em contribuições que podem ser independentemente calculadas. Essa hipótese permite que o modelo trate das interações coulômbicas, de longo alcance, provenientes da interação solvente-íon e íon-íon, que são diferentes das forças dispersivas de van der Waals que ocorrem entre espécies neutras. Tais interações de longo alcance levam a desvios do comportamento ideal inclusive em soluções diluídas. Em seu desenvolvimento, a teoria de Debye-Hückel incorpora outras simplificações (*apud* Tester e Modell, 1997):

- Considera-se que o solvente seja um meio contínuo indiferenciado com valores constantes de densidade, permissividade (ϵ) e constante dielétrica (D).
- A presença dos demais íons em solução é levada em conta utilizando o conceito de atmosfera iônica.
- Calcula-se o trabalho necessário para inserir um único íon nessa distribuição contínua, usando uma distribuição de Poisson-Boltzmann para descrever a densidade de carga ao redor desse íon.

Porém, na hipótese de que os íons são somente cargas pontuais, os autores ignoraram o fato de que isso poderia levar à situação em que os íons são infinitamente próximos um do outro. Para compensar essa suposição, Debye e Hückel introduziram na expressão do potencial o conceito de atmosfera iônica. Segundo a teoria de Debye-Hückel em soluções de eletrólitos fortes só existem íons; e comparadas com soluções ideais, nas soluções de eletrólitos, há desvios consideráveis na energia livre de Gibbs devido a fortes interações dos íons entre si bem como as que ocorrem entre íons e moléculas de solvente; esses desvios observados são devido às interações interiônicas, isto é, por causa das atrações eletrostáticas entre os íons carregados, cada íon positivo fica circundado por vários íons negativos e cada íon negativo fica circundado por vários íons positivos. Em

outras palavras, os íons em uma solução podem estar rodeados por uma atmosfera iônica de carga oposta ao íon central. Logo, cada aglomerado iônico comporta-se na solução como se fosse uma única partícula. Assim, eletrólitos fortes em solução estão completamente ionizados. Devido às suposições e simplificações do modelo de Debye e Hückel em relação à equação potencial da atmosfera iônica, a expressão é válida somente para soluções muito diluídas, com força iônica inferior a 0,01 molar. Os autores reconheceram esse fato e adicionaram um termo de correção a essa regra limite.

A expressão para o termo de longo alcance de Debye e Hückel em 1923 (*apud* Tester e Modell, 1997) – expressão que se mostra correta para soluções cuja força iônica seja inferior a 0,01 mol.kg⁻¹ – escreve-se fundamentalmente:

$$\frac{G^{E,LR}}{n_s RT} = -\frac{4}{3} \left(\frac{M_s}{1000} \right) A_\gamma I^{3/2} \quad (11)$$

em que M_s é a massa molar do solvente, n_s é a quantidade de matéria do solvente, e I é a força iônica, definida em termos de concentração expressa em quantidade de matéria de soluto por quilograma de solvente (molalidade)¹, representada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (12)$$

em que m_i é a molalidade do íon i , e Z_i é a sua valência. O termo A_γ na equação (11) é dado por:

$$A_\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r RT} \right)^{3/2} \sqrt{2\pi N_{AV} \rho_s} \quad (13)$$

em que e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa do solvente, N_{AV} é o número de Avogadro e ρ_s é a densidade do solvente. A_γ é o parâmetro físico que é relacionado ao trabalho necessário para aproximar duas cargas; como A_γ é dimensional, deve-se cuidar para que as unidades utilizadas sejam tais que ao final seu valor seja dado em kg^{1/2}. mol^{-1/2}.

Sabe-se também que a expressão da energia de Gibbs excedente de longo alcance, equação (11), quando derivada gera o coeficiente de atividade médio de

¹ Essa definição é ligeiramente modificada para o uso da molalidade m – como já dito, ela é definida como o número de moles de um soluto em um quilo de solvente, no caso a água. Uma das vantagens de se utilizar essa medida para concentração é que molalidade independe da temperatura, algo que não ocorre com a molaridade, que é dependente da densidade da solução.

um sal em solução²:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} \left(\frac{v_{+} Z_{+}^2 + v_{-} Z_{-}^2}{v_{+} + v_{-}} \right) \sqrt{I} \quad (14)$$

em que v_{+} e v_{-} são o número de cátions e ânions do sal, respectivamente.

Para estender a validade da equação (11), é possível adicionar termos relacionados às interações entre as diversas espécies presentes (excluindo o solvente, que tem o papel de um meio contínuo em que as interações acontecem), acrescentando assim às interações de longo alcance, interações de curto alcance – que serão importantes na medida em que a concentração dos íons em solução aumentar.

O modelo de Guggenheim (*apud* Tester e Modell, 1997) para o cálculo da energia de Gibbs excedente não promove distinção entre as interações de curto alcance e alterações no termo de longo alcance. A expressão para a energia de Gibbs excedente torna-se:

$$\frac{G^E}{n_s RT} = -\frac{4}{3} A_{\gamma} I^{\frac{3}{2}} \tau(\sqrt{I}) + 2 \sum_i \sum_j \lambda_{ij} m_i m_j \quad (15)$$

com:

$$\tau(\sqrt{I}) = \left(\frac{3}{\sqrt{I}^3} \right) \left[\ln(1 + \sqrt{I}) - \sqrt{I} + \left(\frac{\sqrt{I}^2}{2} \right) \right] \quad (16)$$

em que λ_{ij} são parâmetros constantes análogos ao segundo coeficiente virial e representam o efeito líquido de várias forças de interação de curto alcance entre cátions e ânions.

Pitzer (1973) baseou-se no modelo de Guggenheim para elaborar sua equação de interação de íons para eletrólitos. Sua formulação estende a equação de Debye e Hückel de modo a ser consistente com a abordagem de McMillian–Mayer (1945) sobre a teoria da expansão virial osmótica. A energia livre de Gibbs excedente para soluções contendo n_s kg de solvente e n_i , n_j , ... em moles de espécies de soluto i , j , ... é dada por:

² O subscrito \pm define usualmente propriedades médias relacionadas a um sal em solução. Tais médias são calculadas a partir das propriedades de cátions e ânions, ponderadas pelo respectivo número. Por exemplo, $\ln \gamma_{\pm} = (v_{+} \ln \gamma_{+} + v_{-} \ln \gamma_{-}) / (v_{+} + v_{-})$.

$$\frac{G^E}{RT} = -\frac{1}{3}n_s A_\gamma [I^2 / (1 + b_s I^2)] + \left(\frac{1}{n_s} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_s^2} \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} n_i n_j n_k \right) \quad (17)$$

Nesse modelo Pitzer adiciona à expressão da energia livre de Gibbs excedente somente o segundo e o terceiro termos da expansão virial. Especificamente o terceiro parâmetro Λ_{ijk} é constante e representa o efeito líquido de várias forças de interação de curto alcance entre três espécies.

Também em 1973, Pitzer e Mayorga obtiveram outras relações que tornaram a equação uma expansão do virial na molalidade dos solutos, com a diferença que o segundo coeficiente (λ_{ij}) é feito uma função da força iônica, bem como seus respectivos parâmetros tabelados.

Em 1980 Pitzer publicou outras extensões da equação de Debye e Hückel, utilizando frações molares dos componentes e com diferenças na expressão de Gibbs excedente de longo alcance:

$$\frac{G^{E,LR}}{RT} = -\left(\sum_k n_k \right) \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4A_\gamma I}{b_s} \right) \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \quad (18)$$

No somatório dessa equação estão incluídas todas as espécies sejam neutras ou iônicas.

A partir dessa extensão novos termos são acrescentados, tornando-a uma expansão do virial na molalidade dos solutos com o segundo coeficiente escrito como função da força iônica. Nesse caso:

$$\frac{G^E}{n_s RT} = -\frac{4I}{b_s} \left(\frac{M_s}{1000} \right) A_\gamma \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \quad (19)$$

$$+ \left(\frac{M_s}{1000} \right) \left(\sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \right)$$

em que b_s é uma constante dependente do solvente.

Embora o método proposto por Pitzer para calcular o coeficiente de atividade tenha sido aplicado com sucesso na descrição de muitas soluções, outras propostas podem ser encontradas na literatura, como por exemplo, o modelo de Chen e Evans (1986), que usa a equação NRTL de Renon e Prausnitz (1968).

Enquanto o modelo de Pitzer considera especificamente as interações íon-íon, o modelo de Chen leva em conta interações como íon-molécula e molécula-molécula, que podem eventualmente ser importantes. Em 1979, Chen *et al.*

propuseram uma extensão do modelo de Pitzer em que se admitem interações entre todos os tipos de solutos, iônicos ou moleculares. Essas interações decaem rapidamente com o aumento da distância, ao contrário das interações eletrostáticas. Por esse motivo, as forças de longo alcance têm efeito dominante em soluções diluídas, mas conforme as concentrações aumentam, aumenta também a importância das forças de curto alcance.

Neste caso, no desenvolvimento do modelo os autores utilizam a extensão do modelo de Debye e Hückel proposto por Pitzer para representar a contribuição de longo alcance (interações íon-íon). Já a interação de curto alcance é calculada como um modelo simétrico, baseado no estado de referência de solvente puro hipotético, homogeneamente misturado e com os eletrólitos completamente dissociados. O modelo é então normalizado por coeficiente de atividade em diluição infinita, para a obtenção de um modelo assimétrico. Essa expressão é combinada à equação de Debye e Hückel de Pitzer para se obter o modelo da energia de Gibbs excedente:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^{E,pdh}}{RT} + \frac{G^{E,SR}}{RT} \quad (20)$$

o que significa que o coeficiente de atividade também será:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{pdh} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (21)$$

Separadamente, a equação de Debye e Hückel, normalizada para fração molar unitária de solvente e nula para eletrólitos, usada para representar a contribuição de interação de longo alcance, escreve-se:

$$\frac{G^{E,pdh}}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4A_\gamma I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) \quad (22)$$

Derivando a expressão acima, obteremos a equação para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i^{pdh} = - \left(\frac{1}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} A_\gamma \left\{ \left(\frac{2Z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) + \frac{\left(Z_i^2 I_x^{\frac{1}{2}} - 2I_x^{\frac{3}{2}} \right)}{\left(1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right)} \right\} \quad (23)$$

Para o caso da contribuição de longo alcance é usada a equação do modelo NRTL, de acordo com a formulação sugerida por Renon e Prausnitz com o uso da fração molar efetiva X .

A fração molar efetiva X_{ji} e X_{ij} para espécies j e i , respectivamente, na vizinhança da espécie i , é definida por:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left(\frac{X_j}{X_i} \right) \Gamma_{ji} \quad (24)$$

em que:

$$X_j = x_j C_j \quad (25)$$

$$\Gamma_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (26)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (27)$$

em que α_{ji} é parâmetro da equação NRTL, g_{ji} e g_{ii} são energias de interação entre as espécies j - i e espécies i - i respectivamente, analogamente para o parâmetro da equação NRTL G_{ij} e G_{ii} . Ambos os parâmetros são simétricos, ou seja, $g_{ji} = g_{ij}$, $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ e $G_{ij} = G_{ji}$. O parâmetro C_j é igual à valência para íons, e igual à unidade para moléculas.

Similarmente, as frações molares locais efetivas X_{ji} e X_{ki} de espécies j e k , respectivamente, na vizinhança de espécies iônicas i , são calculadas por:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ki}} = \left(\frac{X_j}{X_k} \right) \Gamma_{ji,ki} \quad (28)$$

$$\Gamma_{ji,ki} = \exp(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki}) \quad (29)$$

$$\tau_{ji,ki} = \frac{(g_{ji,ki} - g_{ii,ki})}{RT} \quad (30)$$

Generalizando-se para sistemas multicomponente, tem-se como equação da energia livre de Gibbs excedente para curto alcance:

$$\begin{aligned} \frac{G^{E,SR}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j \Gamma_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k \Gamma_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_j X_j \Gamma_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c}} \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_j X_j \Gamma_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a}} \end{aligned} \quad (31)$$

em que os subscritos a , a' e a'' dizem respeito aos ânions; c , c' e c'' aos cátions, do sal ca e por fim, m referente a espécies moleculares. Derivando a expressão (31) e

obtendo a equação para o coeficiente de atividade para curto alcance para espécies moleculares, tem-se:

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_m^{SR} = & \frac{\sum_j X_j \Gamma_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k \Gamma_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} \Gamma_{mm'}}{\sum_k X_k \Gamma_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k \Gamma_{km'}} \right) \\
 & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c \Gamma_{mc,a'c}}{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c}} \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c}} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a \Gamma_{ma,c'a}}{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a}} \left(\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a}} \right)
 \end{aligned} \tag{32}$$

A equação do coeficiente de atividade para cátions fica:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{SR} = & \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c}} + \sum_m \frac{X_m \Gamma_{cm}}{\sum_k X_k \Gamma_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k \Gamma_{km}} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a \Gamma_{ca,c'a}}{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a}} \right)
 \end{aligned} \tag{33}$$

e o coeficiente de atividade do ânion é dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{SR} = & \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k \Gamma_{kc,c'a} \tau_{kc,c'a}}{\sum_k X_k \Gamma_{ka,c'a}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} \Gamma_{am}}{\sum_k X_k \Gamma_{km'}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k \Gamma_{km}} \right) \\
 & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c \Gamma_{ac,a'c}}{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c}} \left(\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k \Gamma_{kc,a'c}} \right)
 \end{aligned} \tag{34}$$

Aplicando a hipótese de eletroneutralidade local e também o conceito de interação entre dois corpos da composição local, é possível encontrar as relações:

$$\Gamma_{cm} = \frac{\sum_a X_a \Gamma_{ca,m}}{\sum_a X_a} \tag{35}$$

$$\Gamma_{am} = \frac{\sum_c X_c \Gamma_{ca,m}}{\sum_c X_c} \tag{36}$$

A regra de mistura de média molar é adotada no parâmetro do modelo NRTL:

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_a X_a} \quad (37)$$

$$\alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_c X_c} \quad (38)$$

É possível encontrar na literatura revisões de modelos para soluções de eletrólitos como, por exemplo, em Anderko *et al.* (2002).

2.3 Modelagem de sistema aquosos bifásicos

Embora sistemas aquosos bifásicos constituam sistemas peculiares, de difícil modelagem, não há razão para que não se possa basear sua modelagem nas mesmas equações utilizadas na descrição de sistemas contendo eletrólitos ou polímeros, pelo contrário. O que efetivamente ocorre é que existem poucos estudos realizados de maneira sistemática sobre a modelagem do equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos contendo sais: usualmente, a modelagem é conduzida em conjunto com dados específicos obtidos em um mesmo grupo de pesquisa.

2.3.1 Modelos de expansões viriais

Grande parte dos modelos utilizados no estudo do equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos são expansões do virial, de alguma maneira relacionadas à equação de Pitzer. Assim, pode-se mencionar, por exemplo, o modelo VERS (sigla de “*expansão virial em superfícies relativas*”) proposto por Großmann *et al.* (1995a). Essa é uma equação assimétrica: para a água o estado de referência é o componente puro e para os solutos é um estado hipotético – uma solução que contém um mol de soluto para cada litro de solução, com interações como em diluição infinita em solução aquosa. Quando um soluto não iônico simples

(componente 1) é dissolvido em água, a energia de Gibbs excedente é expressa pela relação:

$$\frac{G^E}{n_s RT} = A_{11} [\text{conc.}(1)]^2 \quad (39)$$

O parâmetro A_{11} resulta das interações entre duas moléculas do componente 1, dissolvidas na água, e é multiplicado pela probabilidade da interação, a qual é assumida como proporcional ao quadrado da concentração de soluto. A concentração de soluto é expressa por fração superficial por 1000 g de água normalizado pela fração superficial da água, ou seja:

$$\text{conc.}(1) = \frac{1000 \Theta_1}{M_s \Theta_s} \quad (40)$$

$$\Theta_i = \frac{m_i q_i}{\sum_j m_j q_j} \quad (41)$$

em que m_i , é a molalidade do componente i , e q é o parâmetro de superfície do componente i . A substituição da equação (40) na (39), resulta em:

$$\frac{G^E}{n_s RT} = A_{11} \left(\frac{1000 \Theta_1}{M_s \Theta_s} \right)^2 \quad (42)$$

Essa expressão pode ser estendida facilmente para interações ternárias, bem como para maior número de solutos, resultando em:

$$\frac{G^E}{n_s RT} = \left(\frac{1000}{M_s} \right)^2 \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \frac{\Theta_i}{\Theta_s} \frac{\Theta_j}{\Theta_s} \lambda_{ij} + \left(\frac{1000}{M_s} \right)^3 \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{\Theta_i}{\Theta_s} \frac{\Theta_j}{\Theta_s} \frac{\Theta_k}{\Theta_s} \Lambda_{ijk} \quad (43)$$

Para considerar a influência do peso molecular na contribuição dos solutos é utilizado o parâmetro de superfície q_i :

$$q_d = \sum_d v_d^{(i)} Q_d \quad (44)$$

e os parâmetros de interação λ_{ij} e Λ_{ijk} são:

$$\lambda_{ij} = \sum_d \sum_m \Theta_d^{(i)} \Theta_m^{(j)} a_{dm} \quad (45)$$

$$\Lambda_{ijk} = \sum_d \sum_m \sum_n \Theta_d^{(i)} \Theta_m^{(j)} \Theta_n^{(k)} b_{dmn} \quad (46)$$

$$\Theta_d^{(i)} = v_d^{(i)} \frac{Q_d}{Q_i} \quad (47)$$

O parâmetro $v_d^{(i)}$ é o número de grupos d na molécula i , Q_d é o parâmetro de superfície do grupo d , a_{dm} e b_{dmn} são parâmetros de sítios de interações e dependentes da temperatura. Nas equações (43)-(47) todos os somatórios compreendem todos os tipos de solutos – iônicos ou moleculares.

Outra equação virial usada na modelagem de sistemas aquosos bifásicos é a de Li *et al.* (1998), que é uma expansão em frações de segmentos. Nesse caso a energia livre de Gibbs excedente é calculada por:

$$\frac{G^E}{RT} = -\left(\frac{N_{AV}K}{3D}\right) \sum_{i=1}^N n_i Z_i^2 e^2 \tau(\kappa a) + \left(\frac{1}{n_s}\right) \sum_{i \neq s}^N \sum_{j \neq s}^N \lambda_{ij} r_i r_j n_i n_j + \left(\frac{1}{n_s^2}\right) \sum_{i \neq s}^N \sum_{j \neq s}^N \sum_{k \neq s}^N \Lambda_{ijk} r_i r_j r_k n_i n_j n_k \quad (48)$$

em que o primeiro termo consiste no termo de contribuição eletrostática de longo alcance proveniente da equação de Fowler-Guggenheim (1949), e o segundo e terceiro termos são as contribuições de curto alcance. Na equação (48) todos os somatórios valem para todas espécies, exceto o solvente (a água); n_s é a quantidade de água, e n_i , r_i são as quantidades de matéria e segmentos de espécies i , respectivamente. N_{AV} é a constante de Avogadro, N é o número de espécies, iônicas ou não. O parâmetro Z_i corresponde à valência da espécie i , D é a constante dielétrica, κ é o comprimento inverso de Debye e a é a menor distância entre os íons. Os termos λ_{ij} e Λ_{ijk} que correspondem aos coeficientes da equação de Pitzer (1973), formam matrizes simétricas, e relacionam-se ao segundo e o terceiro coeficientes dos virial que representam respectivamente, as interações de curto alcance entre os íons, segmentos de polímeros ou íons e segmentos. τ é a função de Debye de comprimento reduzido (κa):

$$\tau(\kappa a) = 3(\kappa a)^{-3} \left[\ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{\kappa a^2}{2} \right] \quad (49)$$

Além dos casos citados anteriormente, pode haver também uma variação na utilização do modelo utilizando a molalidade dos solutos como foi feito por Haraguchi *et al.* (2004). Nesse caso a energia livre de Gibbs de mistura é dada por:

$$\frac{\Delta G_{mis}}{RT} = \sum_{i \neq s} n_i \ln(m_i) + \frac{G^{E,SR}}{RT} + \frac{G^{E,LR}}{RT} \quad (50)$$

em que o segundo e terceiro termos correspondem à energia de Gibbs excedente de curto e longo alcance, respectivamente. Neste modelo a energia de Gibbs excedente para curto alcance se resume a:

$$\frac{1000}{n_s M_s} \frac{G^{E,SR}}{RT} = \sum_i \sum_j \lambda_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \quad (51)$$

em que M_s é a massa molar de água (em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), λ_{ij} é o segundo coeficiente do virial observado entre espécies i e j , ou seja, corresponde a um modelo de Pitzer em que o segundo coeficiente não é função da força iônica. O termo de longo alcance é o de Debye e Hückel modificado:

$$\frac{1000}{n_s M_s} \frac{G^{E,LR}}{RT} = -\frac{4A_\gamma I}{b_s} \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \quad (52)$$

de modo que a equação final para a energia livre de Gibbs excedente resulta:

$$\frac{1000}{n_s M_s} \frac{G^E}{RT} = -\frac{4A_\gamma I}{b_s} \ln(1 + b_s \sqrt{I}) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \quad (53)$$

Uma peculiaridade entre esses modelos é a existência da uma relação proporcional aos parâmetros de ajuste dos modelos de expansão virial. Essa relação pode ser observada, por exemplo, nos modelos de Pitzer, VERS e nas molalidades dos solutos – nota-se que, entre esses três modelos, na equação final de energia de Gibbs excedente os termos de curto alcance com interações dois a dois, apesar de diferentes, são proporcionais. Por exemplo, observa-se que:

- Pitzer (1973)

$$\frac{G^{E,SR}}{RT} = \frac{1}{n_s} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j \quad (54)$$

- VERS

$$\frac{G^{E,SR}}{RT} = n_s \left(\frac{1000}{M_s} \right)^2 \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \frac{\Theta_i}{\Theta_s} \frac{\Theta_j}{\Theta_s} \lambda_{ij} \quad (55)$$

- Molalidade dos solutos

$$\frac{G^{E,SR}}{RT} = \frac{1000}{n_s M_s} \sum_i \sum_j \lambda_{ij} m_i m_j \quad (56)$$

Analisando separadamente o termo que contém o duplo somatório das equações de Gibbs excedente para curto alcance dentre os modelos de Pitzer, VERS e em molalidade dos solutos, nota-se que todas podem ser escritas de uma forma geral:

$$\frac{G^{E,SR}}{RT} = \left(\sum_i \sum_j \beta_{ij} \lambda_{ij} \frac{n_i n_j}{n_s} \right)$$

sendo que o parâmetro β_{ij} é constante, em cada caso igual a:

- Pitzer

$$\beta_{ij} = 1 \quad (57)$$

- VERS

$$\beta_{ij} = \left(\frac{1000}{M_s} \right)^2 \frac{q_w^2}{q_i q_j} \quad (58)$$

- Molalidade dos solutos

$$\beta_{ij} = \frac{M_s}{1000} v_i v_j \quad (59)$$

Ou seja, em termos de capacidade de correlação, situação em que o parâmetro λ_{ij} deve ser ajustado, tais equações são idênticas.

2.3.2 Outros modelos termodinâmicos

Embora as equações do virial constituam a abordagem mais comum para a modelagem de sistemas aquosos bifásicos contendo sais, existem também os modelos que são baseados na equação NRTL, como o modelo de Haghtalab e Mokhtarani (2004) e Sadeghi (2005), que utilizam as equações da extensão do modelo NRTL, em que a energia livre de Gibbs excedente escreve-se:

$$\begin{aligned} \frac{G_{NRTL}^{E,SR}}{RT} = & n_s \left[\frac{X_p \Gamma_{rs} \tau_{rs} + (X_c + X_a) \Gamma_{ca,s} \tau_{ca,s}}{X_s + X_p \Gamma_{rs} + (X_c + X_a) \Gamma_{ca,s}} \right] + m_p \left[\frac{X_s \Gamma_{sr} \tau_{sr} + (X_c + X_a) \Gamma_{ca,r} \tau_{ca,r}}{X_p + X_s \Gamma_{sr} + (X_c + X_a) \Gamma_{ca,r}} \right] + \\ & + n_c Z_c \left[\frac{X_s \Gamma_{s,ca} \tau_{s,ca} + X_p \Gamma_{r,ca} \tau_{r,ca}}{X_s \Gamma_{s,ca} + X_p \Gamma_{r,ca} + X_a} \right] + n_a Z_a \left[\frac{X_s \Gamma_{s,ca} \tau_{s,ca} + X_p \Gamma_{r,ca} \tau_{r,ca}}{X_s \Gamma_{s,ca} + X_p \Gamma_{r,ca} + X_c} \right] \end{aligned} \quad (60)$$

A relação para o coeficiente de atividade para i espécies do sistema pode ser obtida pela derivação dessa equação. Os subscritos s , p , r , c , a e ca referem-se respectivamente a água, polímero, segmento do polímero, ao cátion, ao ânion e ao sal. X_i são as frações molares “efetivas” dos componentes, dadas por:

$$X_i = x_i C_i \quad (61)$$

em que C_i é valência para íons e unidade para polímero ou solvente e x é a fração molar do componente i .

Os parâmetros de energia g e τ , são dados por:

$$\Gamma_{m,ca} = \exp(-\alpha\tau_{m,ca}) \quad (62)$$

$$\tau_{m,ca} = \tau_{mc,ac} = \tau_{ma,ca} \quad (63)$$

$$\tau_{mk,k'k} = \frac{g_{mk} - g_{k'k}}{RT} \quad (64)$$

$$\Gamma_{ca,m} = \exp(-\alpha\tau_{ca,m}) \quad (65)$$

$$\tau_{ca,m} = \tau_{cm} = \tau_{am} \quad (66)$$

$$\tau_{k,m} = \frac{g_{km} - g_{mm}}{RT} \quad (67)$$

$$\Gamma_{m',m} = \exp(-\alpha\tau_{m',m}) \quad (68)$$

$$\tau_{m',m} = \frac{g_{m'm} - g_{mm}}{RT} \quad (69)$$

em que α é o fator de não aleatoriedade, que é um parâmetro ajustável (muitas vezes tomado como 0,2), g é a energia de interação do modelo e τ é o parâmetro binário da equação NRTL.

Outro modelo utilizado é a equação UNIQUAC (Zafarani-Moattar et al., 2004). De acordo com Prausnitz et al. (1986), para sistemas multicomponentes o modelo UNIQUAC de energia livre de Gibbs excedente é representado por:

$$\frac{G^{E(\text{combinatorial})}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{fv_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{fv_i} \quad (70)$$

e também:

$$\frac{G^{E(\text{residual})}}{RT} = \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (71)$$

em que q é um parâmetro de superfície da molécula, fv_i é a fração de segmento, V_i o volume da molécula i e θ_i e θ_i' são frações de área, dadas por:

$$fv_i = \frac{V_i x_i}{\sum_{j=1}^N V_j x_j}, \quad (72)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}, \quad (73)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^N q_j' x_j} \quad (74)$$

O número de coordenação z é usualmente considerado igual a 10. Para qualquer componente i , o coeficiente de atividade será:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{fv_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{fv_i} + s_i - \frac{fv_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j s_j - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k' \tau_{kj}} \quad (75)$$

sendo s_j um parâmetro do modelo UNIQUAC:

$$s_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (76)$$

Outro modelo utilizado é o modelo de Wilson (1964), utilizado por Sadeghi (2005), com a equação da energia de Gibbs excedente sendo dada por:

$$\begin{aligned} \frac{G_{WILSON}^{E,SR}}{RT} = & n_s \ln \left[\frac{X_s + X_p H_{sr} + (X_c + X_a) H_{ca,s}}{X_s + X_p + X_c + X_a} \right] + m_p \ln \left[\frac{X_s H_{sr} + X_p + (X_c + X_a) H_{ca,r}}{X_p + X_s + X_c + X_a} \right] + \\ & + n_c Z_c \ln \left[\frac{X_s H_{s,ca} + X_p H_{r,ca} + X_a}{X_s + X_p + X_a} \right] + n_a Z_a \ln \left[\frac{X_s H_{s,ca} + X_p H_{r,ca} + X_c}{X_s + X_p + X_c} \right] \end{aligned} \quad (77)$$

A relação para o coeficiente de atividade para a espécie i pode ser obtida por derivação dessa equação. Os subscritos s , p , r , c , a e ca referem-se respectivamente a água, polímero, segmento do polímero, cátion, ânion e sal. Nessa equação, Z_c é o número de coordenação efetivo do sistema, considerado constante igual a 10. H e E são parâmetros de energia do modelo e são definidos como:

$$H_{m,ca} = \exp \left(\frac{-E_{m,ca}}{CRT} \right) \quad (78)$$

$$E_{m,ca} = E_{mc,ac} = E_{ma,ca} \quad (79)$$

$$E_{mk,k'k} = h_{mk} - h_{k'k} \quad (80)$$

$$H_{ca,m} = \exp \left(\frac{-E_{ca,m}}{CRT} \right) \quad (81)$$

$$E_{k,m} = h_{km} - h_{mm} \quad (82)$$

$$H_{m',m} = \exp \left(\frac{-E_{m',m}}{CRT} \right) \quad (83)$$

$$E_{m',m} = h_{m'm} - h_{mm} \quad (84)$$

em que os subscritos m e m' dizem respeito às espécies neutras, sejam elas segmentos de água ou polímero, e h é a entalpia de interação.

Uma questão encontrada no estudo da modelagem de sistemas aquosos bifásicos é o fato de o número de sistemas considerados em cada trabalho ser sempre pequeno: mesmo trabalhos visando especificamente à modelagem termodinâmica, como Wu *et al.* (1996) e Xu *et al.* (2004), atêm-se a um número restrito de sistemas. Isso faz com que seja difícil a comparação entre os modelos.

Outra dificuldade encontrada na modelagem de sistemas aquosos bifásicos contendo sais diz respeito ao estado de referência utilizado para os eletrólitos. Em sua forma original, modelos fundamentais como o de Debye-Hückel e modelos estendidos como os de Pitzer e Chen levam em conta a presença de íons em um único solvente. Estando presentes vários solventes – como nesses sistemas, em que o polímero constitui, do ponto de vista das interações eletrostáticas que ocorrem, um co-solvente – as propriedades do meio que estão presentes no termo de longo alcance (constante dielétrica, densidade) devem ser necessariamente (ou deveriam ser, idealmente) as propriedades da mistura. Entretanto, isso pode trazer o problema de considerar que o estado de referência para os eletrólitos não seria o mesmo nas duas fases em equilíbrio, o que impediria o uso da equação (3) tal como escrita. Pelo acréscimo de complexidade introduzido, em muitos trabalhos essa dependência não é levada em conta – e, em algumas vezes, ela é levada em conta de maneira inconsistente, ignorando-se a dependência dos termos na obtenção da expressão da atividade (Sadeghi, 2005).

3. Fundamentos teóricos

3.1 Desenvolvimento do modelo

Nesse trabalho investigou-se de maneira sistemática a utilização do modelo de Pitzer na modelagem de sistemas aquosos bifásicos, em sua forma original e em formas modificadas. O modelo de Pitzer tem uma base fenomenológica, pois é baseado na equação de Debye e Hückel, mas em sua forma final algumas considerações de caráter empírico são tomadas. Essa escolha deve-se à flexibilidade apresentada pelo modelo, ao fato de ser capaz de ajustar dados experimentais com pequeno número de parâmetros, e ao fato de que a maioria dos modelos baseados em expansões do virial é, de alguma forma, diretamente relacionada a este modelo, conforme anteriormente demonstrado. A equação original do modelo de Pitzer também não envolve a utilização de outros dados dos compostos participantes, tais como volume e área específicos, que podem ser de difícil mensuração para íons em solução.

Nesse contexto, algumas escolhas são necessárias previamente à execução do projeto. Como por exemplo, a função $\lambda_{ij}(I)$ a ser utilizada na equação (19) deve ser dada por:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ij}^{(0)} + \lambda_{ij}^{(1)} \frac{2}{\alpha^2 I} \left(1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right) \quad (85)$$

em que o valor de α é constante; essa é a expressão original do modelo de Pitzer. Nos termos da expansão do virial, considerar-se-á em princípio o parâmetro Λ_{ijk} nulo a menos dos sais para os quais exista informação sobre seu valor. Em alguns casos específicos incluir-se-á também o parâmetro Λ_{ijk} .

A extensão proposta do modelo de Pitzer para a modelagem de sistemas aquosos bifásicos deve ser feita de modo a considerar a) a influência do polímero presente como segundo solvente no cálculo do termo de longo alcance na energia de Gibbs e b) a dependência do parâmetro ajustável entre o sal e o polímero com respeito ao tamanho da cadeia do polímero.

No primeiro caso, devem ser consideradas regras de mistura para o cálculo da constante dielétrica e da massa específica do solvente na expressão de A_γ , equação (13). Nesse caso, utilizou-se a expressão de Wu *et al.* (1996), considerando-se que essas grandezas são dadas pela média ponderada pela fração volumétrica livre de sal, fv_i , fração esta que é representada por:

$$fv_i = \frac{n_i V_i}{\sum_{j \neq \text{ion}} n_j V_j} \quad (86)$$

Nessa equação, n é a quantidade de matéria e V o volume molar. Sabe-se que a relação de densidade molar ρ_i é:

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_i} \quad (87)$$

em que M_i é a massa molar da espécie i . Portanto, substituindo a equação (87) na (86), tem-se a seguinte relação para fração volumétrica do solvente, fv_s :

$$fv_s = \frac{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s} \right)}{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s} \right) + \left(\frac{n_p M_p}{\rho_p} \right)} \quad (88)$$

Nota-se que os subscritos s e p referem-se ao solvente, no caso a água e ao polímero, respectivamente. Já para a relação da fração volumétrica do polímero:

$$fv_p = 1 - fv_s \quad (89)$$

Com isso, modifica-se o cálculo da densidade média $\rho(m)$, que na formulação original é um valor constante (para a água) e agora será dependente do polímero, e por consequência, da fração volumétrica:

$$\rho(m) = \rho_s \cdot fv_s + \rho_p \cdot fv_p \quad (90)$$

O parâmetro ϵ_r , a permissividade do meio, também é tomado como um valor médio dependente da fração volumétrica:

$$\epsilon_r(m) = \epsilon_{rs} \cdot fv_s + \epsilon_{rp} \cdot fv_p \quad (91)$$

O mesmo ocorrerá com a constante dielétrica:

$$Dm = 4\pi\epsilon_r(m)\epsilon_0 \quad (92)$$

Outra modificação nas equações será o cálculo de A_γ :

$$A_\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(m)RT} \right)^{3/2} \sqrt{2\pi N_{AV}\rho(m)} \quad (93)$$

de modo que se encontrarão novos valores para a energia de Gibbs excedente para longo alcance e também para o coeficiente de atividade:

$$\frac{G^{E,LR}}{n_s RT} = -\frac{4I}{b_s} \left(\frac{M_s}{1000} \right) A_\gamma \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \quad (94)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -2A_\gamma \left(\frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v_+ + v_-} \right) \frac{I^{3/2}}{1 + b_s \sqrt{I}} \quad (95)$$

O fato de A_γ ser dependente da composição do solvente, equação (93), faz com que a expressão da atividade do solvente e dos solutos não-iônicos se altere, pois essa dependência deve ser incorporada diretamente na equação (94), de cuja derivação se obtém a atividade.

A dependência do parâmetro de interação com respeito ao tamanho da cadeia do polímero deve ser levada em conta por meio de uma expressão do tipo:

$$\lambda_{sal-polímero} = n_{monômeros} \lambda_{sal-monômero} \quad (96)$$

em que $n_{monômeros}$ é o número de monômeros que compõem a cadeia polimérica. A forma da equação (96) é sugerida pelo fato de que, quando escrita em função de frações superficiais (como o modelo VERS), que independem do número de espécies, mas são proporcionais ao número de monômeros presentes, o parâmetro correspondente é independente do tamanho da cadeia do polímero. Evidentemente, pode-se imaginar que em pequenos tamanhos de cadeia essa seja uma hipótese muito restritiva, por não levar em conta a influência dos grupos terminais.

3.2 Modelagem do sistema binário

Com intuito de diminuir o número de parâmetros ajustáveis, evitando assim o sobreajuste, os parâmetros individuais relativos ao sal e ao polímero foram obtidos a partir de dados de atividade de água de soluções desses compostos sempre que possível. Para os sais, existem diversas compilações de dados na literatura – por exemplo, Zemaitis *et al.* (1986); para soluções poliméricas, resultados confiáveis são bastante mais escassos e, dos polímeros neutros utilizados em sistemas aquosos bifásicos contendo sais, apenas dados para o poli(etileno glicol) são disponíveis (Großmann *et al.*, 1995a). Nesse caso, a dependência do segundo coeficiente com

respeito à força iônica da solução não foi considerada, sendo utilizado um parâmetro para o cálculo da interação polímero-polímero λ_{pp} que calculado por:

$$\lambda_{pp} = 0,0089093 \left(\frac{M_{polímero}}{M_{monômero}} \right)^2 \quad (97)$$

em que $M_{monômero}$ é a massa molecular do monômero.

3.3 Equilíbrio líquido-líquido

Para a obtenção dos parâmetros de interação entre polímeros e sais, a única fonte disponível de dados possíveis de serem correlacionados são os próprios sistemas estudados. Nesse caso, para cada sistema considerado (um par sal e polímero de cadeia determinada, a uma dada temperatura), os parâmetros ajustáveis foram obtidos pela minimização da seguinte função objetivo:

$$F.O. = \left(\frac{\sum_1^r \sum_{p=1}^2 \sum_{i=1}^{c-1} (w_i^{p,calc} - w_i^{p,exp})^2}{4r} \right)^{1/2} \quad (98)$$

em que w é a fração mássica e r representa o número de linhas de amarração do conjunto de dados experimentais, excluindo-se do somatório a água. A composição calculada é obtida considerando-se a separação de uma mistura cuja composição seja o ponto médio da linha de amarração experimental. Nesse caso, inicialmente o único parâmetro ajustável deve ser $\lambda_{ij}^{(0)}$ – não se considerou, em um primeiro momento, a dependência do parâmetro polímero-sal com respeito à força iônica, pois essa dependência é relacionada somente às interações íon-íon.

Foram investigados os sistemas mais comuns na literatura, aqueles contendo poli(etileno glicol) e os sais sulfato de sódio, cloreto de sódio, nitrato de sódio, sulfato de amônio, citrato de potássio, citrato de potássio, fosfato de potássio, sulfato de magnésio, carbonato de sódio e hidrogenofosfato de potássio. Como não existe um critério de consistência termodinâmica para dados de equilíbrio líquido-líquido,

em princípio serão utilizados dados experimentais encontrados na literatura. Devem ser desconsiderados somente conjuntos de dados claramente inconsistentes, como aqueles que apresentem cruzamento de linhas de amarração, e aqueles que porventura estejam em desacordo com conjuntos mais amplos de resultados.

Em resumo, as equações às quais se referirá ao longo do trabalho como equação original de Pitzer, são:

- Energia de Gibbs excedente:

$$\frac{G^E}{n_s RT} = -\frac{4I}{b_s} \left(\frac{M_s}{1000} \right) A_\gamma \ln(1 + b_s \sqrt{I}) + \left(\frac{M_s}{1000} \right) \left(\sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \right) \quad (99)$$

em que o termo de longo alcance:

$$\frac{G^{E,LR}}{n_s RT} = -\frac{4I}{b_s} \left(\frac{M_s}{1000} \right) A_\gamma \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \quad (100)$$

e o termo de curto alcance:

$$\frac{G^{E,SR}}{n_s RT} = \left(\frac{M_s}{1000} \right) \left(\sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \right) \quad (101)$$

- Atividade da água:

$$a_w = \exp\left(-M_s \sum_i m_i\right) \gamma_w^{LR} \gamma_w^{SR} \quad (102)$$

em que a atividade relacionada ao termo de longo alcance:

$$\ln \gamma_w^{LR} = 2A_\gamma M_s \frac{I^{1.5}}{1 + b_s \sqrt{I}} \quad (103)$$

e ao termo de curto alcance:

$$\ln \gamma_w^{SR} = -M_w^* \left(\sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \left(\lambda_{ij}^{(0)} + \lambda_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha \sqrt{I}) \right) m_i m_j + \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \Lambda_{ijk} m_i m_j m_k \right) \quad (104)$$

- Atividade do sal:

$$a_{sal} = m_{sal} \gamma_{sal}^{LR} \gamma_{sal}^{SR} \quad (105)$$

em que relacionada ao termo de longo alcance:

$$\ln \gamma_{sal}^{LR} = -A_\gamma z_i^2 \left(\frac{2}{b_s} \ln(1 + b_s \sqrt{I}) + \frac{\sqrt{I}}{1 + b_s \sqrt{I}} \right) \quad (106)$$

e ao termo de curto alcance:

$$\ln \gamma_{sal}^{SR} = 2 \sum_{j \neq s} \lambda_{ij}(I) m_j + 3 \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \Lambda_{ijk} m_j m_k \quad (107)$$

$$- z_i^2 M_s \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \lambda_{ij}^{(1)} \frac{1}{\alpha^2 I^2} \left(1 - \left(1 + \alpha \sqrt{I} + \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha \sqrt{I}) \right) m_j m_k$$

Para o modelo de Pitzer modificado, as respectivas equações são:

- Energia de Gibbs excedente:

A equação da energia de Gibbs excedente a ser utilizada é a mesma proposta pelo modelo original de Pitzer para os termos de curto e longo alcance; diferenciando nas equações do cálculo da constante dielétrica e da densidade do meio:

$$Dm = 4\pi \varepsilon_r(m) \varepsilon_0 \quad (108)$$

$$\rho(m) = \rho_s \cdot fV_s + \rho_p \cdot fV_p \quad (109)$$

Modificando, dessa forma, o termos relacionado às interações de longo alcance:

$$A_\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r(m) RT} \right)^{3/2} \sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)} \quad (110)$$

- Atividade da água:

$$a_w = \exp\left(-M_s \sum_i m_i\right) \gamma_w^{LR} \gamma_w^{SR} \quad (111)$$

em que a atividade relacionada ao termo de longo alcance:

$$\ln \gamma_w^{LR} = -\frac{M_s}{1000} A_\gamma 2I \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b_s \sqrt{I}} \right) - \frac{M_s}{1000} \frac{4I}{b_s} \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial n_s} \right)_{n_p} \quad (112)$$

A expressão completa da derivada presente nesta equação encontra-se no Apêndice B deste trabalho. O termo da atividade da água relativo às interações de curto alcance é o mesmo do modelo original de Pitzer, equação (104). O mesmo ocorre com a atividade do sal, mantendo-se as equações (105), (106) e (107).

4. Materiais e métodos

4.1 Dados experimentais

Os dados experimentais de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e poli(etileno glicol) foram selecionados de tal forma que relacionassem uma gama significativa de diferentes comportamentos.

Os sistemas estudados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados experimentais obtidos através da literatura. Fórmulas e fontes

Sal	Massa Molar do PEG (g/mol)	Temperatura (K)	Referências Bibliográficas
Citrato de Potássio ($K_3C_6H_5O_7$)	6000	298,15	Zafarani <i>et al.</i> (2003)
		308,15	
		318,15	
Citrato de Sódio ($Na_3C_6H_5O_7$)	6000	298,15	Zafarani <i>et al.</i> (2004)
		308,15	
	2000	318,15	Murugesan <i>et al.</i> (2005)
		308,15	
Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	1000	298,15	Zaslavsky (1995)
		301	Ho Gutierrez <i>et al.</i> (1994)
	3350	298,15	Zaslavsky (1995)
		301	Ho Gutierrez <i>et al.</i> (1994)
	8000	298,15	Zaslavsky (1995)
		301	Ho Gutierrez <i>et al.</i> (1994)

Sal	Massa Molar do PEG (g/mol)	Temperatura (K)	Referências Bibliográficas
Sulfato de Magnésio (MgSO ₄)	1000	298,15	Gonzalez-Tello <i>et al.</i> (1996)
	3350		
	8000		
Carbonato de Sódio (Na ₂ CO ₃)	1000	298,15	Zaslavsky (1995)
	3350		
	8000		
Nitrato de Sódio (NaNO ₃)	4000	298,15	Graber <i>et al.</i> (2000)
Cloreto de Sódio (NaCl)	8000	333	Ho Gutierrez <i>et al.</i> (1994)
Fosfato de Potássio (K ₃ PO ₄)	400	277,15	Lei <i>et al.</i> (1990)
	600		
	1000		
	1500		
	3400		
	8000		
Sulfato de Amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	20000	296,15	Zaslavsky (1995)
	300		
	600		
	6000		
	20000		
Hidrogenofosfato de potássio (K ₂ HPO ₄)	1000	298,15	Se <i>et al.</i> (2002)
	8000	288,15	
	4000		
	6000		
	6000		
Hidrogenofosfato de potássio (K ₂ HPO ₄)	6000		308,15
	6000	318,15	
	6000	318,15	

4.2 Programação de rotinas computacionais

Foram gerados programas específicos para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido, para o ajuste de parâmetros em sistemas binários, e para o ajuste de parâmetros em sistemas bifásicos aquosos. Tais programas foram escritos em linguagem de programação FORTRAN.

O algoritmo de cálculo do equilíbrio líquido-líquido corresponde fundamentalmente a um algoritmo de otimização não-linear aplicado ao problema apresentado na equação (10) usando a equação (19), sujeito às restrições de balanço de massa equação (6) e à restrição de que a quantidade de cada composto em cada fase não seja nula equação (7). Apenas para a finalidade do algoritmo de minimização deve-se considerar que o sal corresponde a uma única espécie – no cálculo da energia de Gibbs do sistema serão considerados íons separadamente. Procedendo dessa maneira, o critério de eletroneutralidade das fases (não pode haver carga líquida em fases em equilíbrio) é automaticamente satisfeito. O fato de o equilíbrio de fases ser calculado por minimização da energia de Gibbs leva naturalmente a que o critério apresentado por Großmann e Maurer (1995b) seja satisfeito.

4.3 Sub-rotinas

O cálculo das composições em equilíbrio pode ser expresso simplificadaamente por meio de:

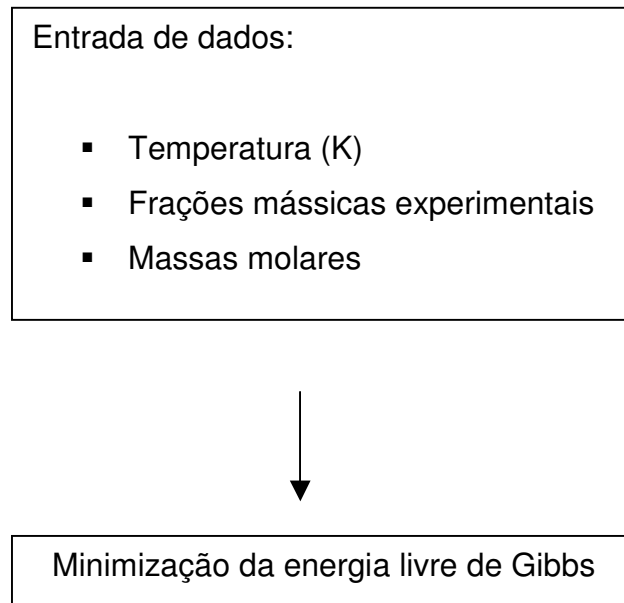


Figura 2. Fluxograma da sub-rotina da entrada de dados para a minimização da energia livre de Gibbs.

Aplicando as equações já vistas de Pitzer (1973, 1980) e Pitzer e Mayorga (1973), obtém-se para cada fase:

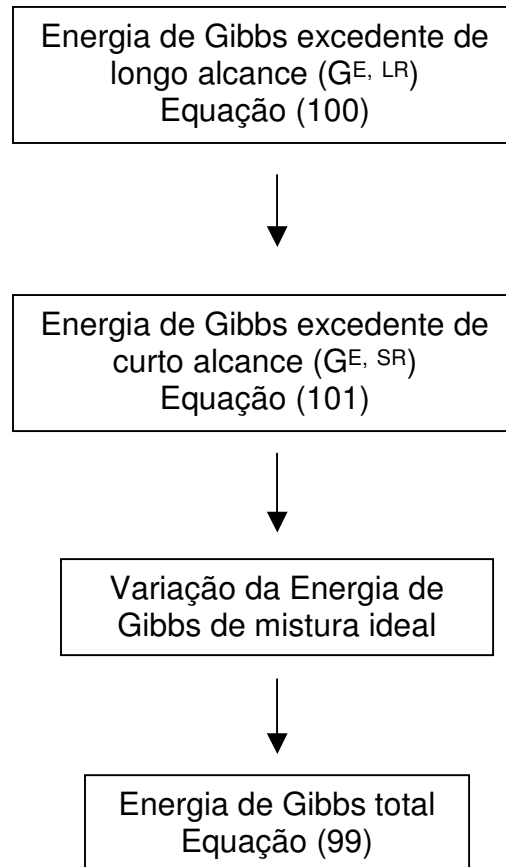


Figura 3. Fluxograma da sub-rotina do cálculo da energia livre de Gibbs total para cada fase.

Utilizando a linguagem de programação Fortran, minimiza-se a fração mássica através do ajuste da função Energia de Gibbs, relacionando as duas fases:

$$G^{total} = G^1 + G^2 \quad \text{.....(113)}$$

O processo de minimização utilizado é o método de busca Simplex Downhill multidimensional, para busca do mínimo da função desejada de mais de uma variável independente. De acordo com Press *et. al* (1990) esse método é devido a Nelder e Mead (1965), e tem a vantagem de não requer de derivadas para sua solução. Sabe-se que os métodos de minimização derivativos, como, por exemplo, o método de Davidon-Fletcher-Powell, são mais eficazes nos casos em que o ponto ótimo se encontra próximo ao valor inicial. Entretanto, em casos como este, em que a localização do ponto de mínimo é incerta, métodos não-derivativos são mais indicados por serem mais robustos, embora sejam menos eficientes devido ao grande número de vezes que a função é recalculada.

A partir da sub-rotina de minimização da fração mássica, obtém-se a função objetivo, conforme a equação (98). Também utilizando o mesmo método de busca Simplex, minimiza-se a função desvio através do ajuste do parâmetro sal-polímero, bem como os demais parâmetros eventualmente incluídos na modelagem.

5. Resultados e discussões

A primeira modificação realizada corresponde ao modelo de Pitzer original com a inclusão da presença do polímero no cálculo da densidade média e da permissividade do meio. Essa modificação altera a constante dielétrica calculada para o meio, diminuindo-a significativamente, o que muda substancialmente o valor da contribuição de longo-alcance, aumentando seu valor absoluto. Inicialmente a modelagem do equilíbrio, com o intuito de evitar o sobreajuste, foi realizada primeiramente com um parâmetro ajustável, $\lambda_{sp}^{(0)}$, o coeficiente virial relativo às interações sal-polímero sem dependência com a força iônica, conforme equação (85).

Em alguns casos específicos, quando a correlação dos modelos original e modificado não era boa, acrescentaram-se parâmetros ajustáveis aos modelos, relaxando algumas hipóteses iniciais de trabalho, por exemplo, utilizando-se ajuste para valores de Λ_{ijk} da equação (19): assim, em alguns casos incluíram-se os parâmetros Λ_{ssp} e Λ_{spp} , coeficientes viriais ternários sal-sal-polímero e sal-polímero-polímero, respectivamente.

Inicialmente os parâmetros permaneceram livres durante o ajuste, mas também foi verificada a influência do tamanho da cadeia polimérica, de modo a obter o parâmetro $\lambda_{sal-monômero}$, na equação (96), por meio de ajustes de dados em mesma condição (para o mesmo sal e à mesma temperatura). Nesse caso, procedeu-se o ajuste de cada modelo a ser utilizado para cada sistema de equilíbrio líquido-líquido para o qual houvesse dados com mais de um tamanho de cadeia, obtendo-se o correspondente coeficiente sal-polímero, $\lambda_{sp}^{(0)}$, e ajustando-o em função do número de monômeros usando mínimos quadrados. As tabelas que indicam os parâmetros sal-monômero, sal-sal-monômero e sal-monômero-monômero, bem como o coeficiente de correlação quadrático (R^2) através do ajuste linear, referente ao ajuste do parâmetro sal-monômero, e também seus desvios absolutos; encontram-se no Apêndice A deste trabalho.

Para permitir uma correta avaliação da influência da modificação, serão apresentados os diagramas de equilíbrio de fases (fração mássica de polímero versus fração mássica do sal nas fases em equilíbrio) calculados tanto com o

modelo original de Pitzer quanto com o modificado. Com o intuito de melhor compreender a influência das modificações propostas, apresenta-se a análise de diagramas com tipos diferentes de sal, bem como o comportamento de sistemas contendo um mesmo sal (sulfato de amônio) e polímeros de diversos tamanhos de cadeia (PEG 300 até PEG 20000). A dependência da temperatura foi levada em conta apenas no termo de longo alcance, diretamente no cálculo do parâmetro correspondente.

Para uma análise mais detalhada do comportamento observado, estudou-se especificamente o termo de longo-alcance, tanto na forma original quanto na modificada, observando-se as tendências previstas para a atividade de água em função da fração mássica de sal, tendo como parâmetro a fração mássica de polímero. As equações empregadas nesse cálculo se encontram no Apêndice B deste trabalho.

5.1 Sal do tipo 1:1

As Figuras 4 e 5 apresentam o comportamento dos modelos de Pitzer original e modificado para um sal do tipo 1:1, ou seja, um sal cuja dissociação gera um cátion e um ânion monovalentes; no caso específico apresenta-se o sistema formado por nitrato de sódio e PEG 4000.

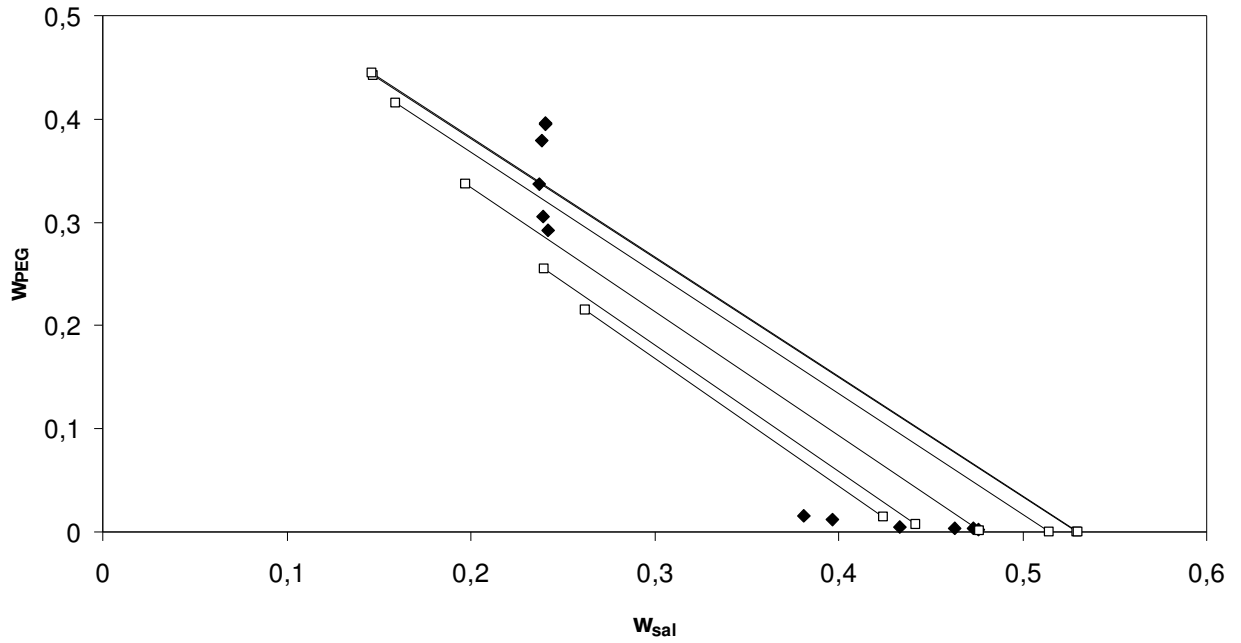


Figura 4. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

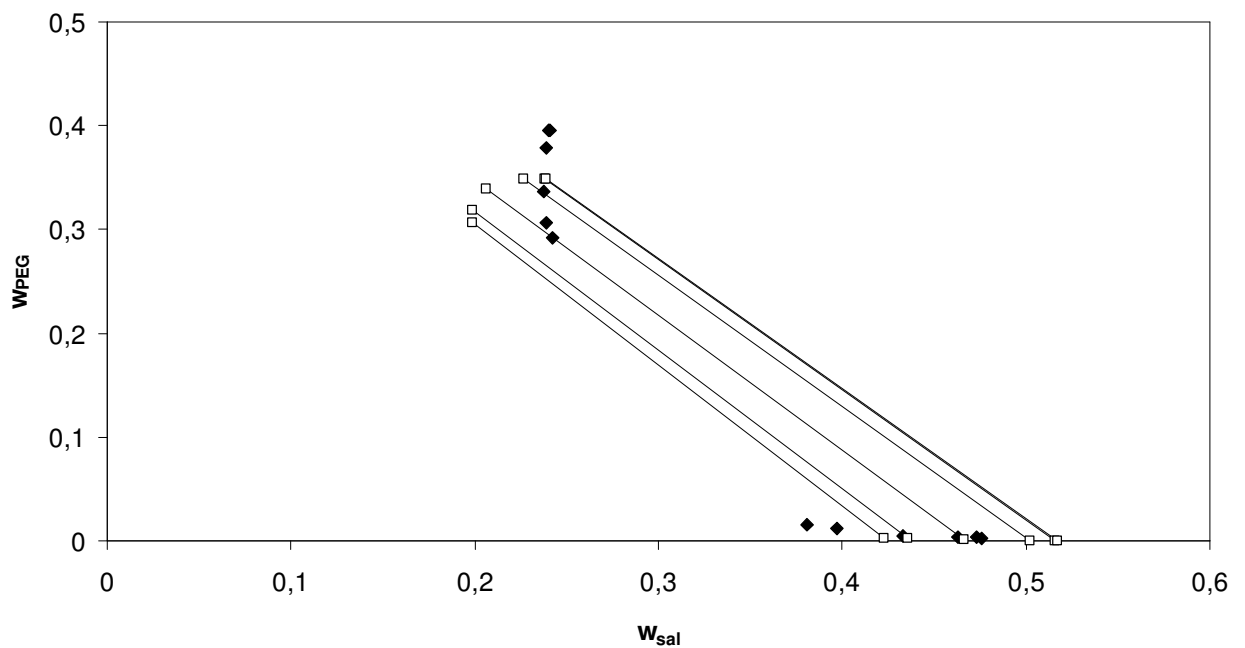


Figura 5. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Pode-se observar que nenhum dos dois modelos apresenta uma correlação adequada do equilíbrio de fases. De modo geral, o modelo modificado com o parâmetro λ_{sp} livre, Figura 5, possui uma capacidade de correlação dos dados experimentais ligeiramente superior em relação ao modelo de Pitzer na mesma condição, Figura 4. Esse melhor desempenho pode ser notado pela menor distância entre os pontos da modelagem e os experimentais quando o modelo modificado é empregado, e essa melhora pode ser observada tanto na fase salina quanto na fase polimérica – na fase polimérica, especificamente, nota-se que o modelo original subestima a concentração de sal.

Considerando os valores dos desvios médios obtidos para cada fase, nota-se que o modelo original apresenta um desvio médio maior, $4,8 \cdot 10^{-2}$ para a fase polimérica e $3,2 \cdot 10^{-2}$, para a fase salina, enquanto o modelo modificado apresenta os valores $2,8 \cdot 10^{-3}$ para a fase rica em polímero e $2,6 \cdot 10^{-2}$ para a fase rica em sal. Quando se observa individualmente o desvio para cada ponto que compõe o equilíbrio líquido-líquido, o maior desvio observado para o modelo de Pitzer ocorre no ponto mais distante do ponto crítico, sendo igual a $6,2 \cdot 10^{-2}$; enquanto para o modelo modificado, o ponto de maior valor absoluto do desvio é o segundo ponto mais distante do ponto crítico, em que o desvio é de $3,3 \cdot 10^{-2}$.

Um ponto também importante de comparação entre os modelos utilizados é a inclinação das linhas de amarração: quanto maior a semelhança das inclinações das linhas de amarração dos pontos experimentais, melhor o desempenho na predição dos dados. Quando esse parâmetro é analisado nota-se que há maior semelhança com a inclinação dos pontos experimentais para o modelo modificado: a inclinação dos pontos experimentais situa-se no intervalo de $-5,0 \cdot 10^{-1}$ à $-6,0 \cdot 10^{-1}$, enquanto para o modelo modificado com λ_{sp} livre o intervalo é de $-7,4 \cdot 10^{-1}$ à $-8,0 \cdot 10^{-1}$, e para o modelo de Pitzer original o intervalo é de $-8,1 \cdot 10^{-1}$ à $-8,6 \cdot 10^{-1}$. Embora o modelo modificado seja ligeiramente superior, a diferença para os resultados experimentais em ambos os casos é apreciável. Além disso, a tendência mostrada pelo modelo modificado para os pontos da fase polimérica é anômala.

Para ampliar a análise dos modelos, pode-se estudar especificamente o comportamento do termo de longo alcance, em que reside a principal diferença entre ambos. Nas figuras seguintes são apresentadas curvas de atividade de água em função da concentração de sal, tendo como parâmetro a concentração de polímero. Os pontos apresentados são os pontos experimentais, e a atividade de água é

calculada usando somente a expressão de longo alcance para uma composição igual à composição experimental.

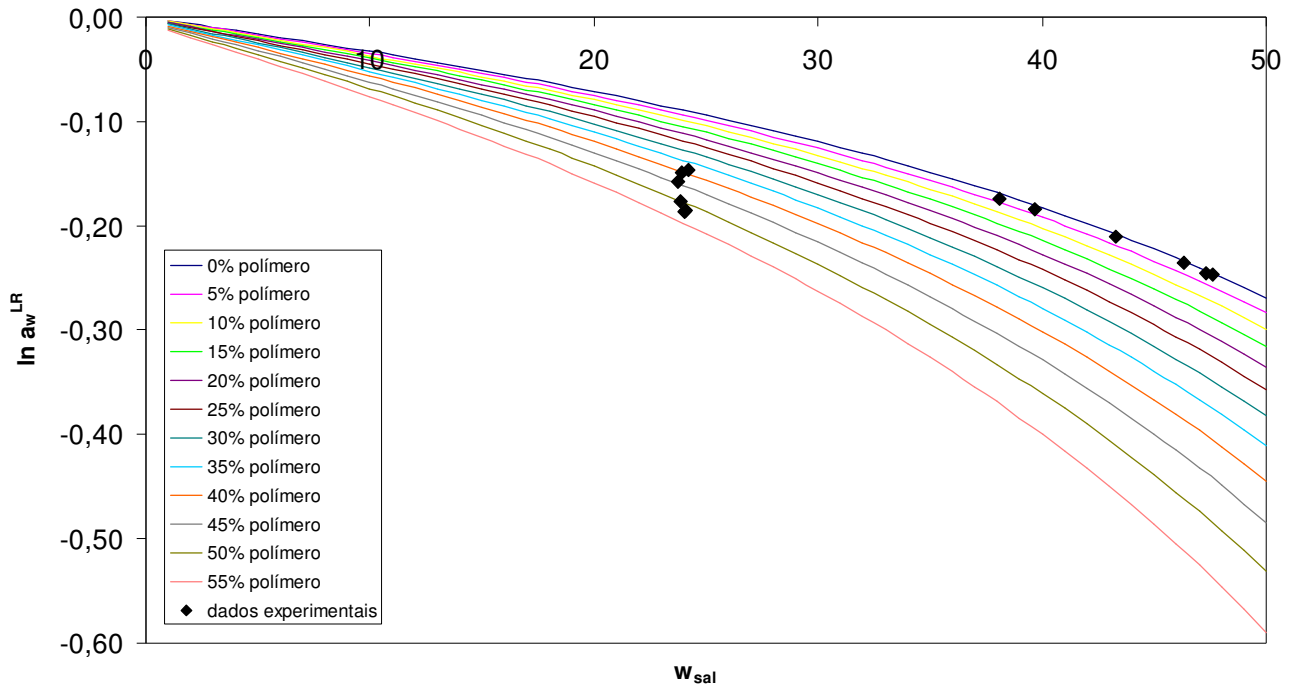


Figura 6. Correlação do modelo de Pitzer em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000).

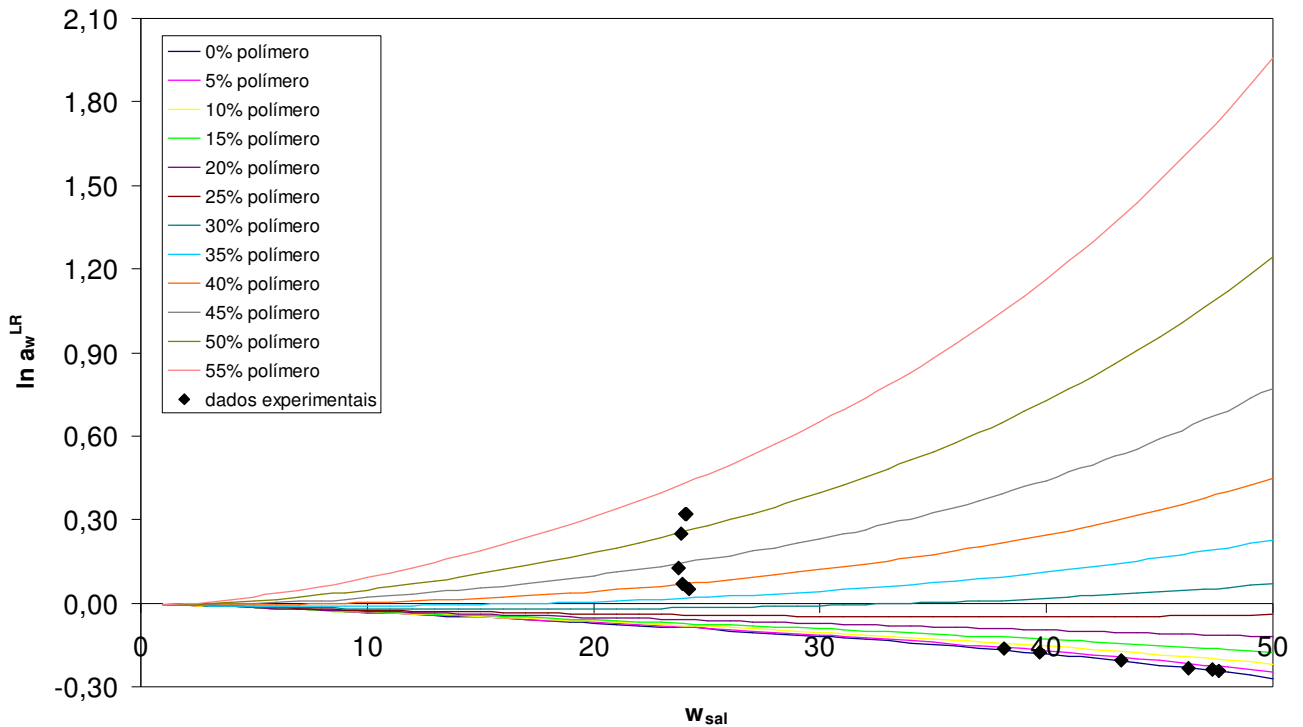


Figura 7. Correlação do modelo modificado em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Graber *et al.* 2000).

No modelo de Pitzer para o sal do tipo 1:1, Figura 6, à medida que as concentrações de sal e de polímero aumentam, a atividade da água diminuiu de maneira tênue, sem nenhuma variação brusca – comportamento que, em certo sentido, é esperado: um aumento na concentração de sal leva naturalmente à diminuição na atividade da água, enquanto um aumento na concentração do polímero leva indiretamente a um aumento na concentração de sal, uma vez que o termo original é sensível somente à razão entre sal e água, que aumenta ao se manter constante a fração de sal e aumentar a fração de polímero. Observa-se que as composições experimentais geram praticamente a mesma atividade de água com os termos de longo alcance: no caso de menores concentrações de sal os valores de atividade da água correspondem à tendência das curvas com maiores concentrações de polímero; o mesmo ocorre na fase salina, em que os dados remetem às curvas com baixas concentrações de polímero. Essa tendência observada na atividade da água mostra que o termo original de Debye-Hückel prevê uma igualdade da contribuição das interações de longo alcance, fazendo com que ocorra uma hiper-correção por meio do termo de curto alcance, que é o que leva a valores calculados de comprimento de linha de amarração bem maiores que os experimentais.

No caso do modelo modificado, ao contrário do modelo original, observa-se que a curva de atividade apresenta uma tendência de aumento da atividade de água com as concentrações de sal e de polímero – um aumento significativo. A atividade de água atinge valores maiores que a unidade, o que significa que o modelo modificado superestima a contribuição das interações de longo alcance, predizendo a separação de fases somente devido a essa contribuição, o que também pode ser observado na alteração da tendência das curvas de atividade, ou seja, nas regiões do gráfico em que um aumento das concentrações de sal e polímero resulta em um aumento nos valores da atividade da água.

Nota-se na Figura 7 que os dados experimentais apresentam valores muito discrepantes de atividade de água preditos pelo modelo. Nesse caso, o termo de curto alcance deve compensar essa diferença muito grande, o que leva a valores mais altos do parâmetro de interação, e a uma sub-compensação que resulta em um comprimento de linha de amarração calculado menor que o valor experimental.

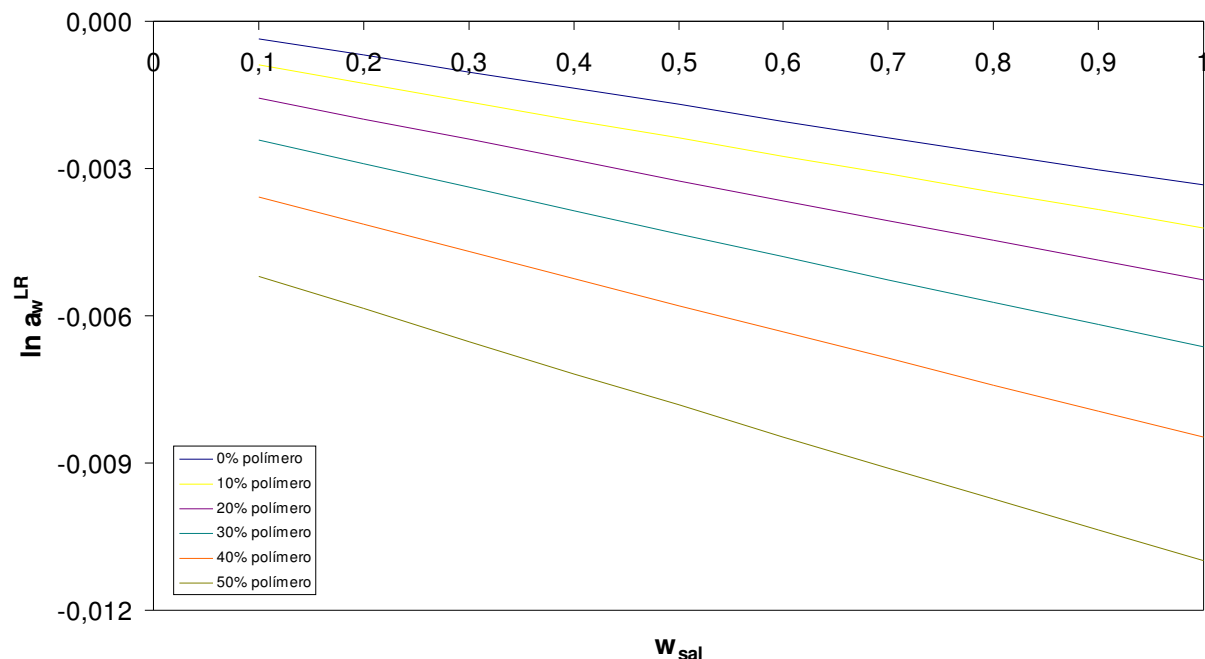


Figura 8. Correlação do modelo de Pitzer em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero e concentrações de sal inferiores a 1% para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água.

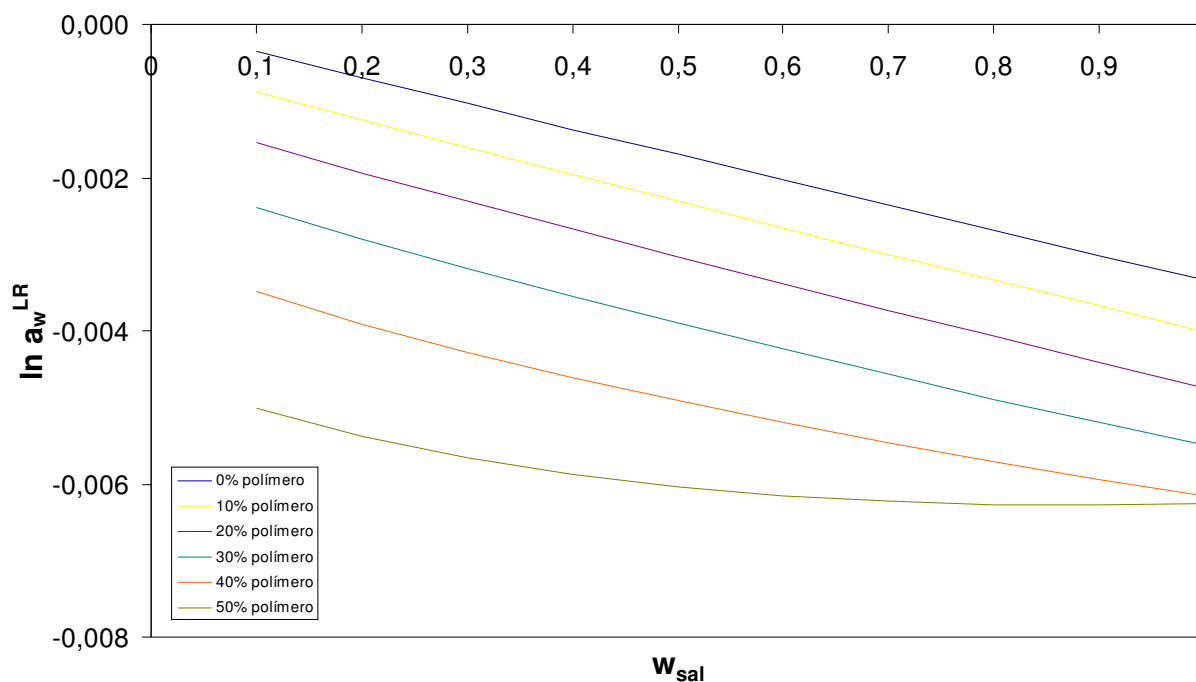


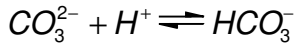
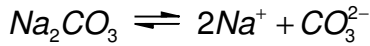
Figura 9. Correlação do modelo modificado em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero e concentrações de sal inferiores a 1% para o equilíbrio de fases do sistema composto por nitrato de sódio + PEG 4000 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água.

Nas Figuras 8 e 9 observa-se que para a faixa de concentração da fase salina inferior a 1% as curvas são muito próximas. Essa similaridade era esperada, uma vez que nesse limite a importância do termo de longo alcance é menor em si mesma, e mostra que modelo modificado nessa faixa de concentrações não superestima as interações de longo alcance.

5.2 Sal do tipo 2:1

São poucos os sais do tipo 2:1 (ou seja, constituídos por um ânion divalente e dois cátions monovalentes) utilizados para a separação de duas fases aquosas. Como exemplo de um sistema desse tipo foi estudado o par carbonato de sódio + PEG 8000.

O carbonato de sódio é um sal de um ácido fraco e de uma base forte. Em solução aquosa, o íon carbonato se converterá naturalmente a bicarbonato, conforme as relações seguintes:



Efetivamente, a consideração de que estivesse completamente dissociado leva a que os diagramas calculados de fase sejam completamente inadequados, principalmente pelo fato de a força iônica ser superestimada. Assim, considerou-se que o carbonato de sódio, embora seja um sal do tipo 2:1, comporta-se como um sal do tipo 1:1, mas com diferente quantidade do cátion, cuja concentração deve ser o dobro daquela do ânion. Desconsiderou-se o excedente de íons OH^- resultante, nesse caso, da auto-ionização da água.

Nesse caso específico, além da correlação do parâmetro λ_{sp} , correlacionaram-se também os parâmetros ternários, para a verificação da possibilidade de melhora do desempenho dos modelos.

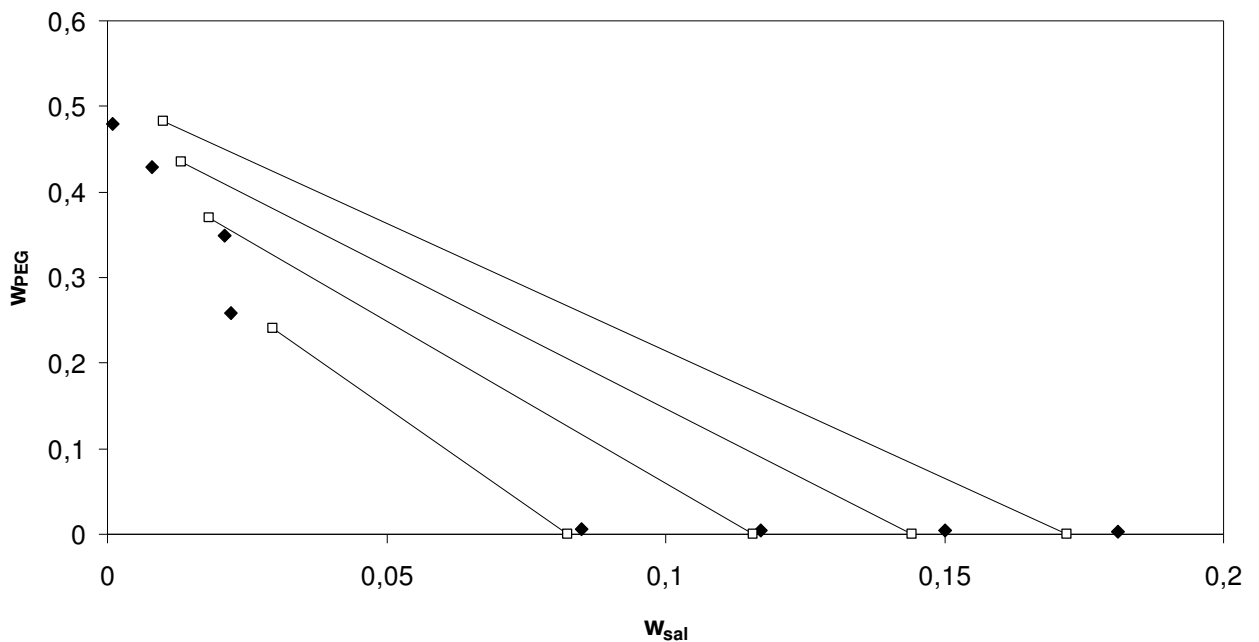


Figura 10. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

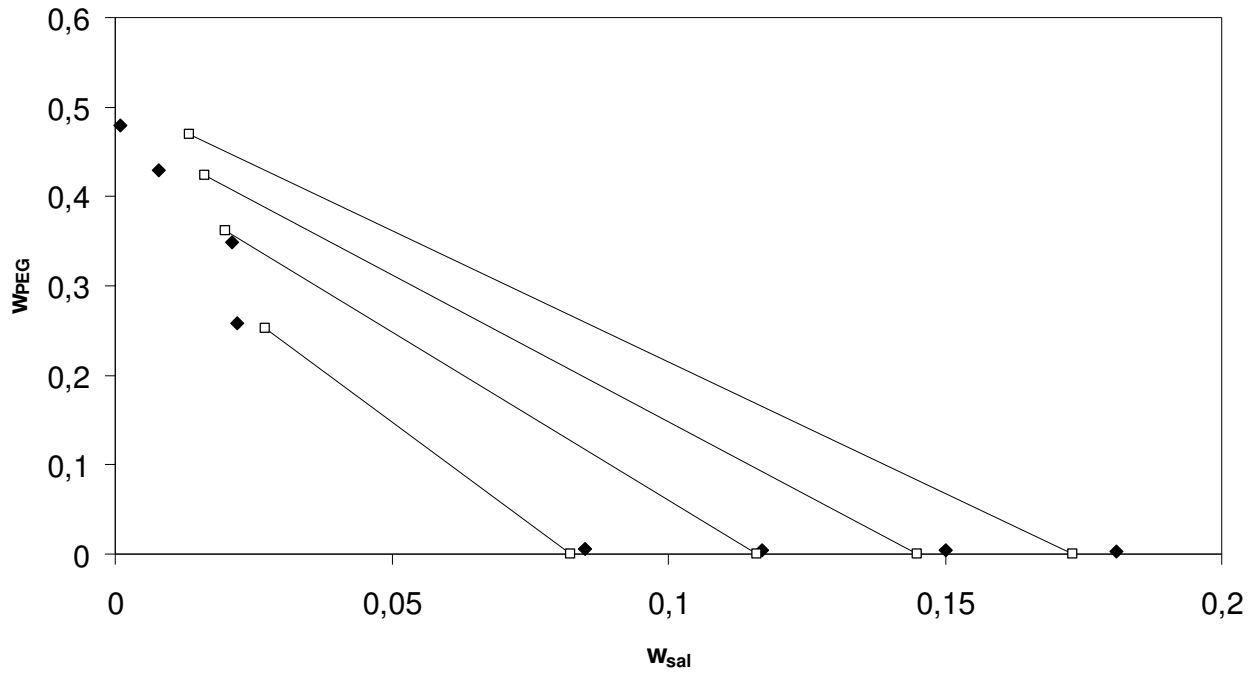


Figura 11. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Δ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

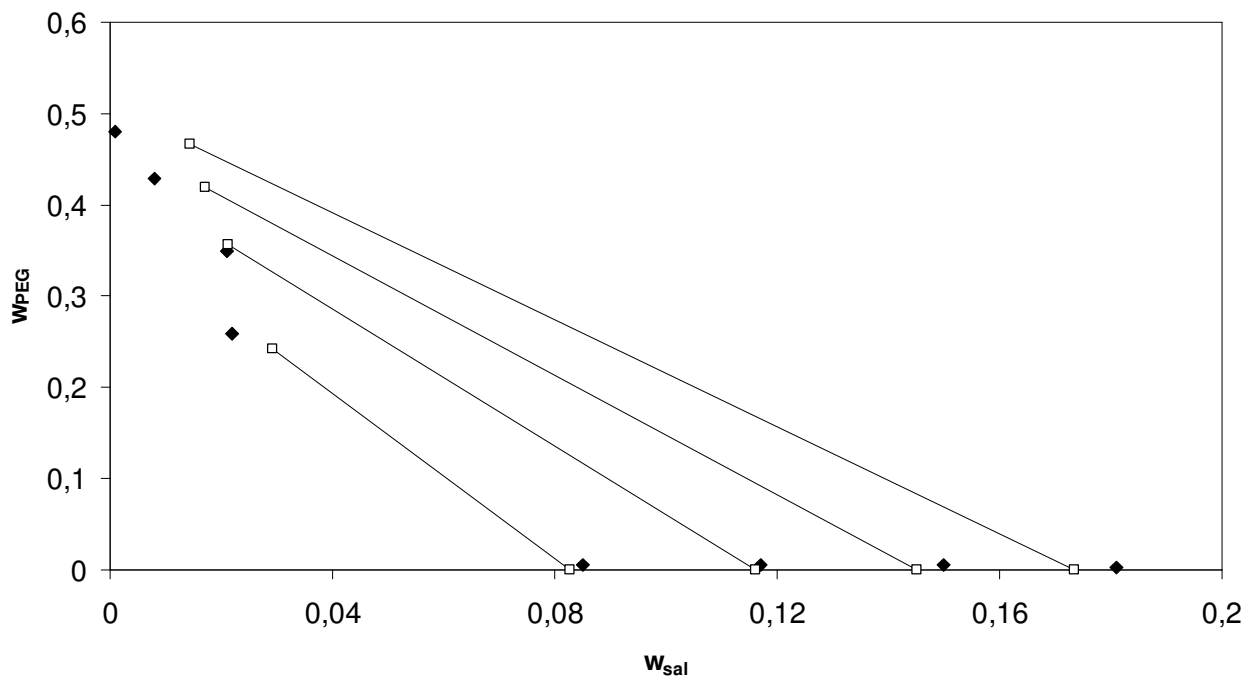


Figura 12. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Δ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

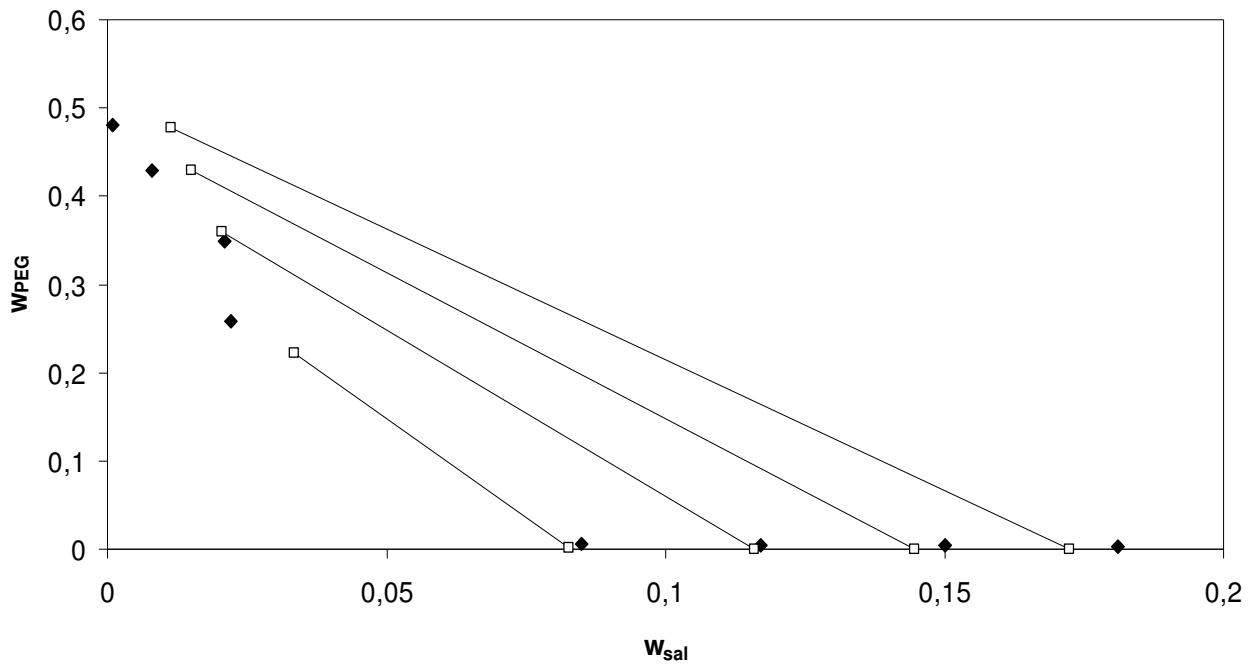


Figura 13. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Δ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

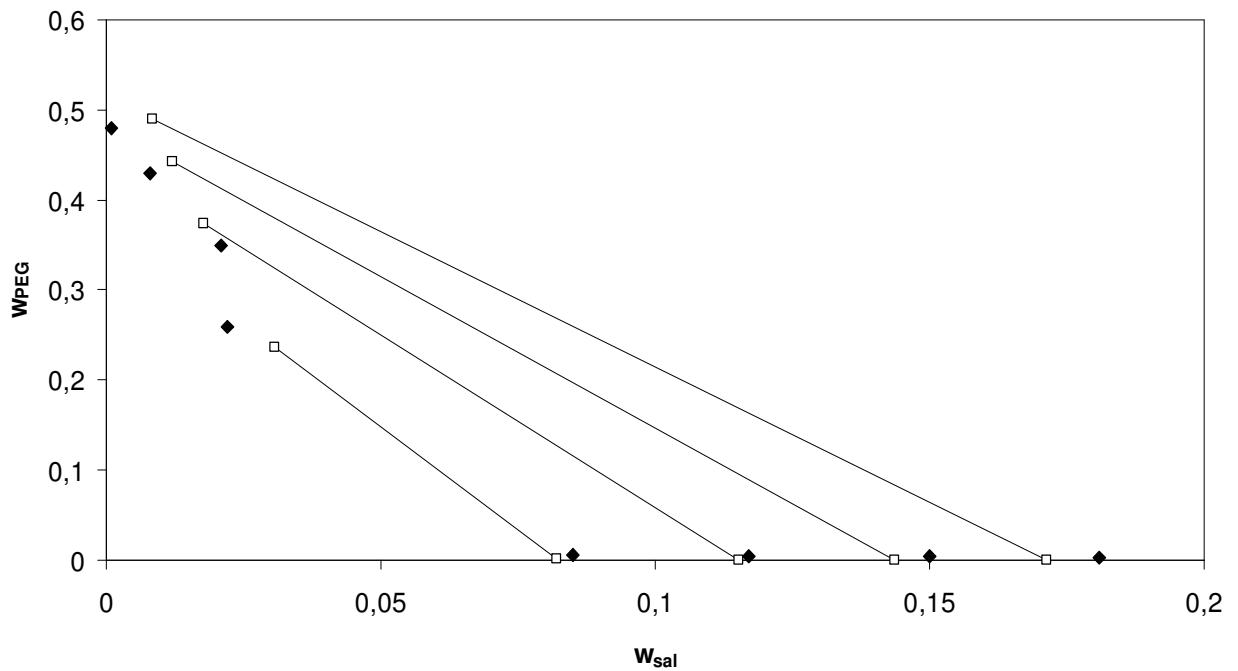


Figura 14. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

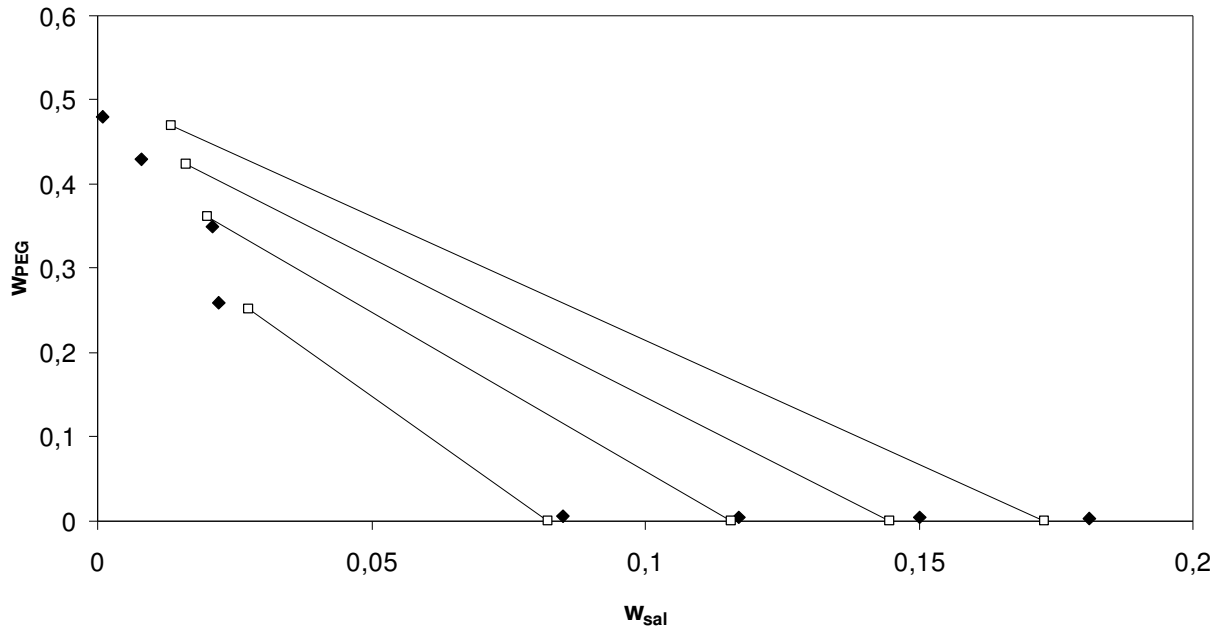


Figura 15. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

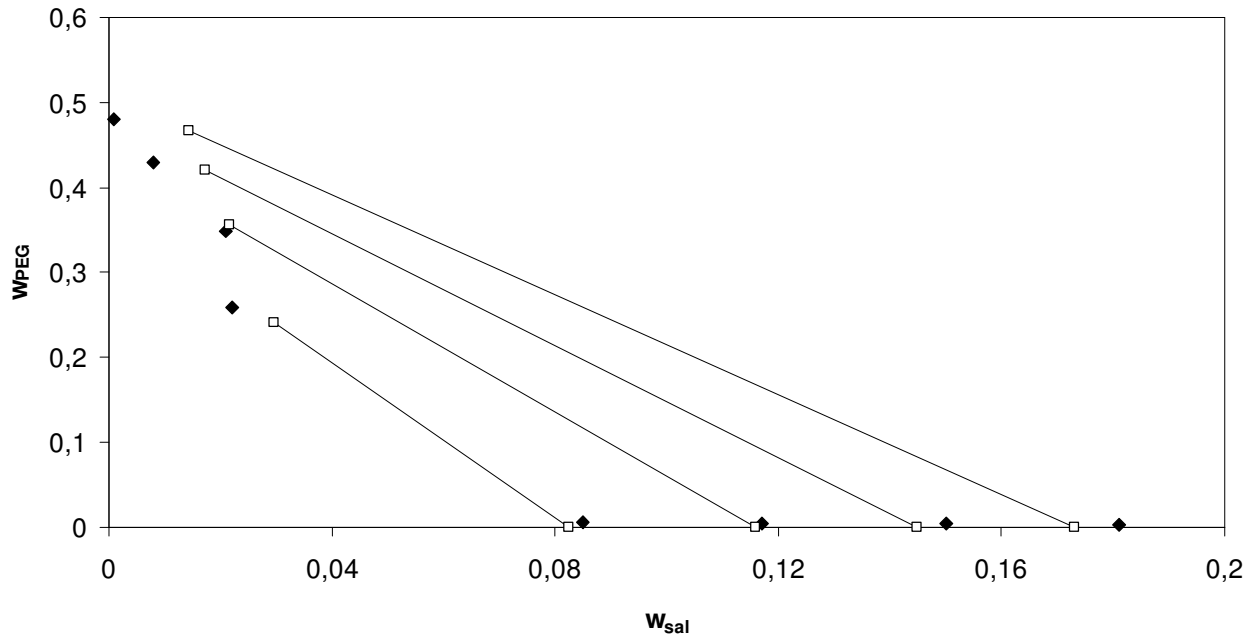


Figura 16. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

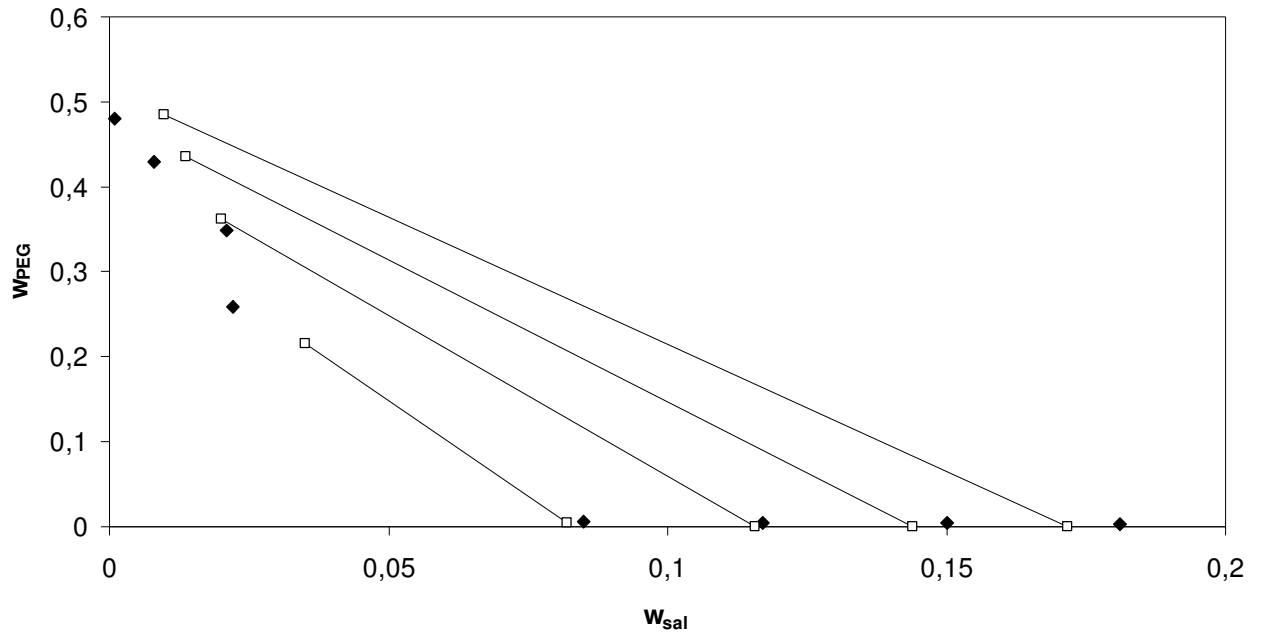


Figura 17. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Observa-se que os modelos de Pitzer e modificado com o parâmetro λ_{sp} livre (Figuras 10 e 14, respectivamente) possuem uma capacidade de predição muito semelhante dos dados de equilíbrio líquido-líquido, e que nenhum deles apresenta uma correlação adequada da composição na fase polimérica. Essa similaridade de resultados obtidos por cada modelo torna praticamente idênticos os principais indicadores de desempenho dos dois modelos: para efeitos de comparação, são fundamentalmente idênticos os desvios médios e máximos e a inclinação das linhas de amarração.

Assim, outros parâmetros foram incluídos na modelagem desses sistemas. Inicialmente considerou-se a inclusão do parâmetro ternário sal-sal-polímero, Λ_{ssp} , cujos resultados são apresentados nas Figuras 11, 12, 15 e 16. Quando se compara a correlação com o parâmetro λ_{sp} fixo (igual ao valor obtido anteriormente) e Λ_{ssp} livre em relação ao modelo de Pitzer somente com o parâmetro λ_{sp} livre, nota-se novamente um comportamento praticamente igual de ambos os modelos: nenhum deles apresenta uma correlação adequada na fase polimérica, não permitindo eleger um melhor desempenho a partir da distância entre os pontos experimentais e preditos pela modelagem. Observa-se que a inclusão do novo parâmetro de ajuste melhora ligeiramente os resultados numéricos: os desvios médios para o modelo de

Pitzer sem o parâmetro Λ_{ssp} são $1,0 \cdot 10^{-2}$, para a fase rica em polímero, e $6,1 \cdot 10^{-3}$, para a fase rica em sal, e os desvios médios com o parâmetro incluído são menores, $6,7 \cdot 10^{-3}$ e $5,7 \cdot 10^{-3}$ para a fase polimérica e salina respectivamente.

É possível também estabelecer uma relação para o parâmetro ternário, Λ_{ssp} , tornando-o proporcional ao tamanho da cadeia polimérica. Nesse caso, não se espera uma melhora com respeito à correlação em que o mesmo parâmetro permanece livre. Efetivamente, existe uma ligeira melhora com respeito ao modelo sem o parâmetro ternário, mas o resultado é inferior àquele em que os parâmetros são livres. Considerando os desvios médios apresentados por cada fase em cada um dos modelos, observa-se uma pequena vantagem para o modelo em que os dois parâmetros são fixos, comparado ao modelo sem o parâmetro ternário, mas que ainda assim é inferior ao caso em que o parâmetro Λ_{ssp} encontra-se livre para o ajuste. Com respeito aos desvios máximos observados não se notam discrepâncias consideráveis entre os modelos com ou sem o parâmetro ternário, e observa-se que os maiores desvios permanecem na fase rica em polímero.

Na tentativa de melhorar a modelagem da fase polimérica (ainda deficiente) considerou-se o parâmetro Λ_{spp} variável em ambos os modelos, desconsiderando-se o parâmetro Λ_{ssp} para evitar um possível sobreajuste. Os resultados são apresentados na Figura 13. Novamente, a inclusão desse parâmetro alterou muito pouco o desempenho dos modelos na correlação da fase polimérica – como se verifica nas figuras, ele continua insatisfatório. A paridade de resultados obtidos pelo modelo torna-o praticamente idêntico ao modelo sem a presença do parâmetro: quando comparados, são praticamente iguais os desvios médios bem como o intervalo das inclinações das linhas de amarração. Diferenças são sutis: com o parâmetro Λ_{spp} ajustável o desvio máximo localiza-se no primeiro ponto mais próximo do ponto crítico na fase polimérica $2,5 \cdot 10^{-2}$; maior que para o modelo de Pitzer com λ_{sp} livre, em que o maior desvio foi observado no quarto ponto mais distante, na fase rica em polímero, $1,4 \cdot 10^{-2}$. Nesse caso, entretanto, o espalhamento dos valores de Λ_{spp} tornou impossível qualquer correlação com respeito ao tamanho da cadeia polimérica.

Procedeu-se de maneira análoga com o modelo modificado; os resultados são apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17, respectivamente. Ao compararmos o modelo modificado com somente um parâmetro ajustável, λ_{sp} , em relação ao mesmo

com o parâmetro Λ_{ssp} , é possível observar que a inclusão do parâmetro melhorou os valores absolutos dos desvios médios de cada fase, em especial da fase polimérica: o modelo modificado com λ_{sp} livre apresenta os valores de $1,3 \cdot 10^{-2}$ para a fase rica em polímero, e $6,2 \cdot 10^{-3}$ para a fase rica em sal, enquanto o modelo modificado com λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre apresenta valores de $6,8 \cdot 10^{-3}$ e $6,0 \cdot 10^{-3}$ para as fases polimérica e salina, respectivamente. Para a modelagem com os parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos a diferença é menor, os desvios são $8,0 \cdot 10^{-3}$ e $5,8 \cdot 10^{-3}$. Como no modelo de Pitzer original, a inclusão do parâmetro Λ_{spp} não melhora o desempenho, o que pode ser observado qualitativamente, pela análise dos gráficos, quanto quantitativamente. A correlação da fase rica em polímero é especialmente insatisfatória.

Em todas os casos em que se utilizou o modelo modificado, os maiores desvios individuais estiveram sempre na fase polimérica: com o parâmetro Λ_{ssp} livre, $8,8 \cdot 10^{-3}$ (segundo ponto mais próximo do ponto crítico), com Λ_{ssp} ajustável, $2,9 \cdot 10^{-2}$ (primeiro ponto mais próximo do ponto crítico) – para o caso em que λ_{sp} é deixado livre, este valor é de $1,6 \cdot 10^{-2}$ (segundo ponto mais próximo do ponto crítico). No que diz respeito à inclinação das linhas de amarração, o desempenho é semelhante em todos os casos: os valores correlacionados encontram-se no intervalo de $-2,2 \cdot 10^{-1}$ à $-3,4 \cdot 10^{-1}$, verificando diferença entre os mesmos da ordem de 10^{-2} . Assim, considerando-se os resultados apresentados pelo modelo modificado, não pôde ser notada nenhuma vantagem significativa na predição de cada modelo, apenas uma tênue redução do valor médio dos desvios apresentados nas fases polimérica e salina do modelo de modificado com os parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre, representando assim um melhor desempenho, tanto em relação aos demais modelos modificados.

Em suma, para este sal houve mínimas discrepâncias entre os modelos analisados, podendo-se concluir que os modelos se equivaleram em termos de desempenho apresentado na predição do equilíbrio líquido-líquido.

Para expandir a análise dos modelos de Pitzer e modificado, apresenta-se, nas Figuras 18 e 19 seguintes, a análise específica da atividade de água para o termo de longo alcance, apresentado como função da concentração de sal, tendo como parâmetro variante a concentração de polímero; como anteriormente os pontos apresentados têm a composição de equilíbrio dos pontos experimentais.

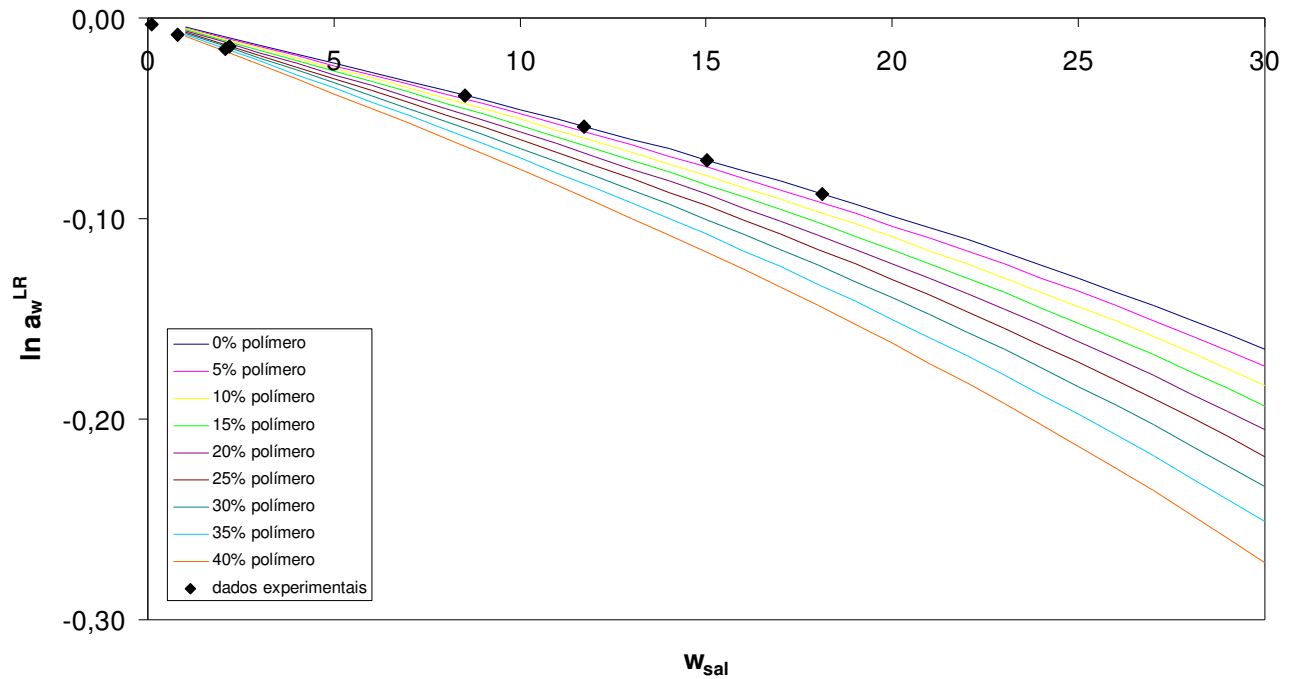


Figura 18. Correlação do modelo de Pitzer em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995).

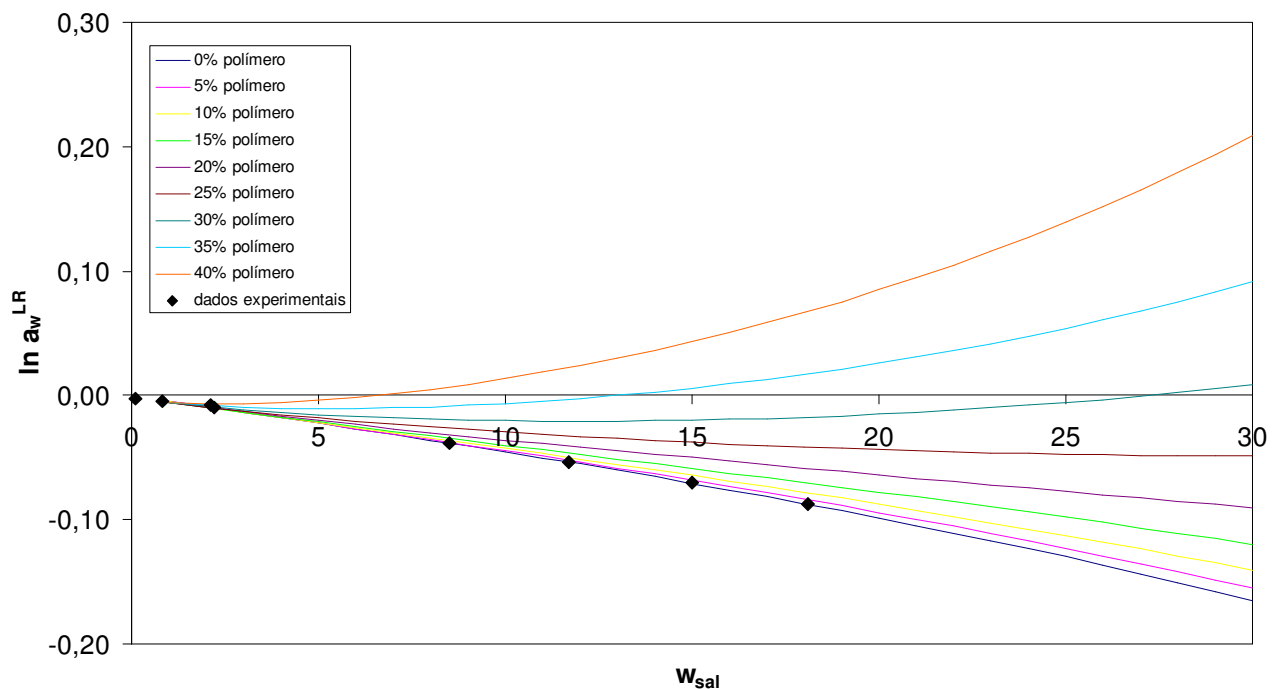


Figura 19. Correlação do modelo modificado em interações de longo alcance para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por carbonato de sódio + PEG 8000 a 298,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995).

Como foi utilizada a consideração de ionização parcial do sal, a tendência apresentada para este sal é semelhante ao sal do tipo 1:1. Nota-se que no caso de baixas concentrações de sal os valores de atividade da água correspondem à tendência das curvas com altas concentrações poliméricas; o mesmo ocorre na fase rica em sal em que os dados condizem às curvas com pequenas concentrações de polímero.

Em ambos os casos, existe uma considerável diferença entre os valores de atividade de água na fase polimérica e na fase salina, e essa diferença é semelhante para os modelos original e modificado. Como visto anteriormente, essa diferença deve ser compensada pelo termo de curto alcance, para que o equilíbrio seja calculado. Pelo fato de os dados experimentais fornecerem valores próximos de atividade de água para os dois modelos, o desempenho dos modelos deve ser também semelhante, pois o termo de curto alcance é igual – o que efetivamente se observa. Observe-se, entretanto, que essa semelhança acontece apenas para os pontos com conteúdo baixo de polímero: para o modelo modificado, o aumento das concentrações de polímero, mantendo a quantidade de sal constante, leva a um aumento considerável da atividade da água, o que significa que essa região do diagrama de fases é instável no que diz respeito às interações de longo alcance. Este é um resultado direto da modificação introduzida (o tipo do sal apenas altera a posição relativa das curvas): obviamente não existe confirmação ou contradição experimental possível a esse resultado, uma vez que a separação em termos de curto e longo alcance é apenas um construto teórico, útil na medida em que possibilita o entendimento dos fenômenos subjacentes.

5.3 Sal do tipo 2:2

As Figuras 20 a 31 apresentam o desempenho dos modelos considerados para um sal do tipo 2:2 (isto é, com cátion e ânion bivalentes): no caso específico é apresentado o sistema sulfato de magnésio + PEG 3350.

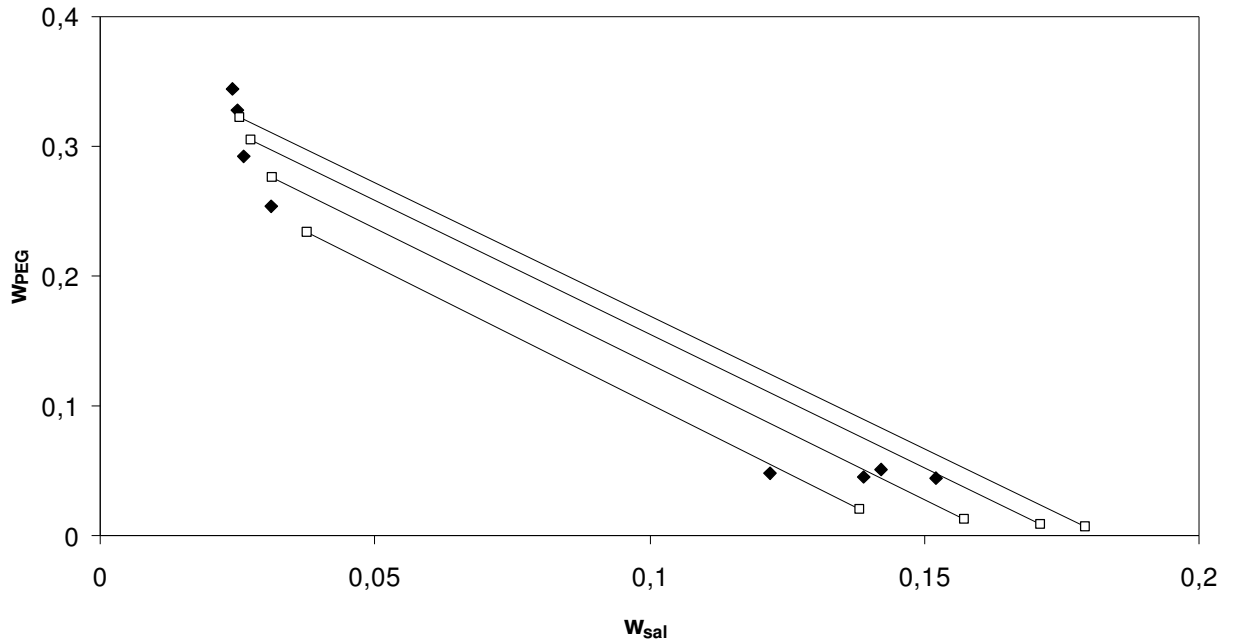


Figura 20. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo..

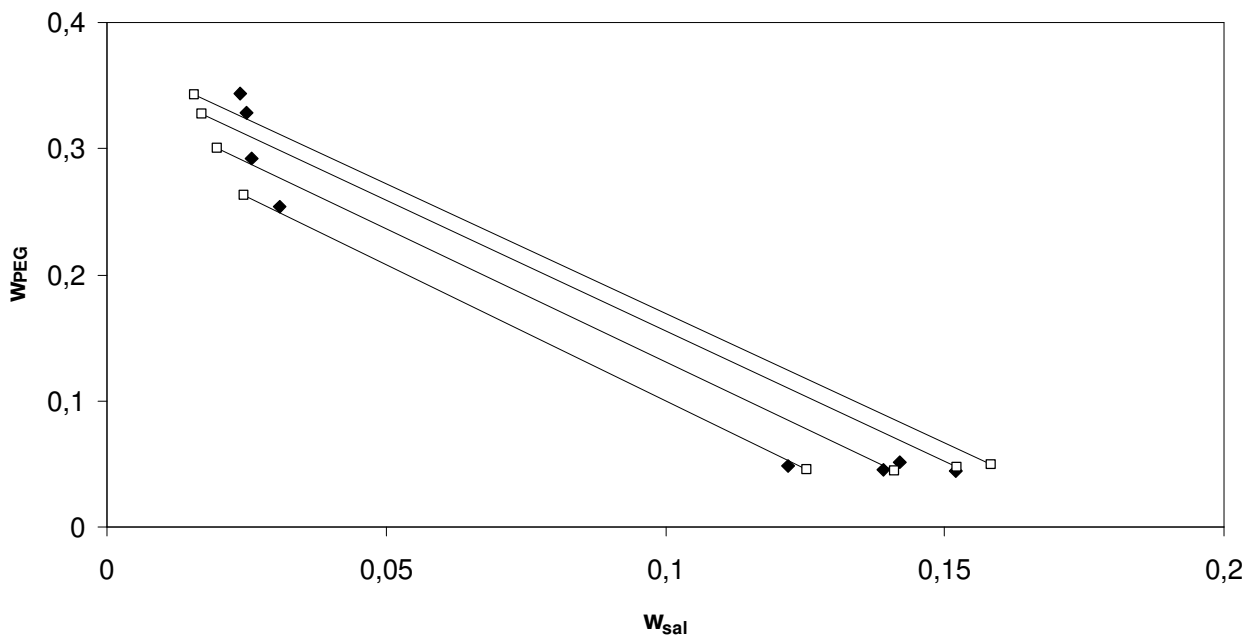


Figura 21. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

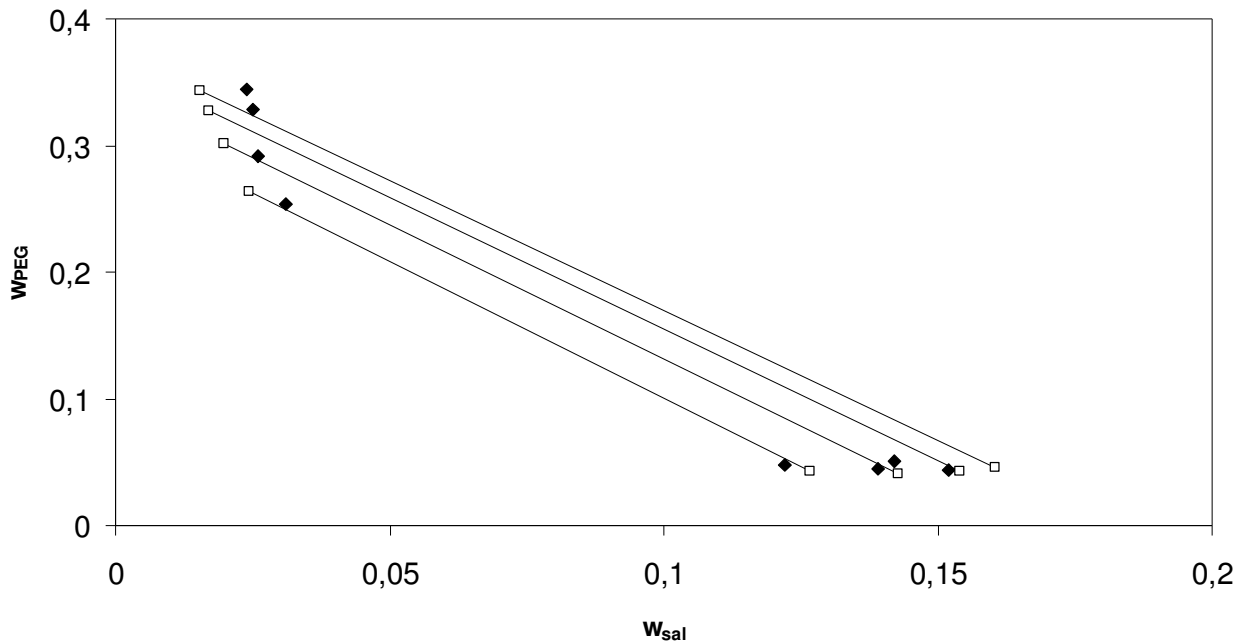


Figura 22. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.* 1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

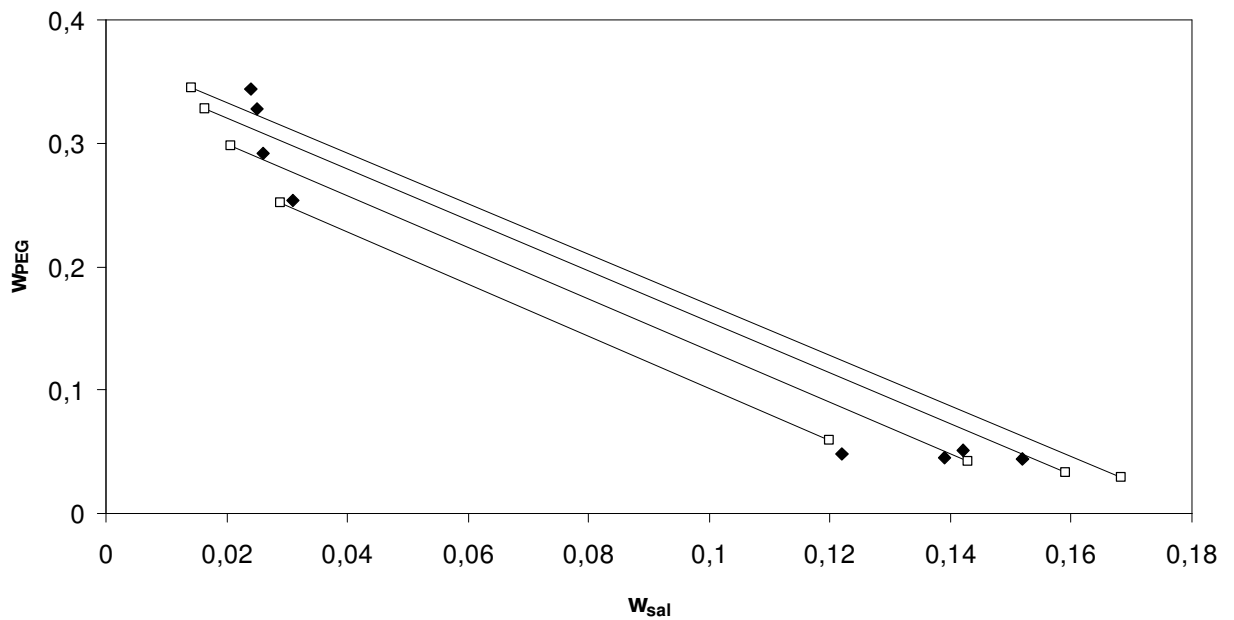


Figura 23. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.* 1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

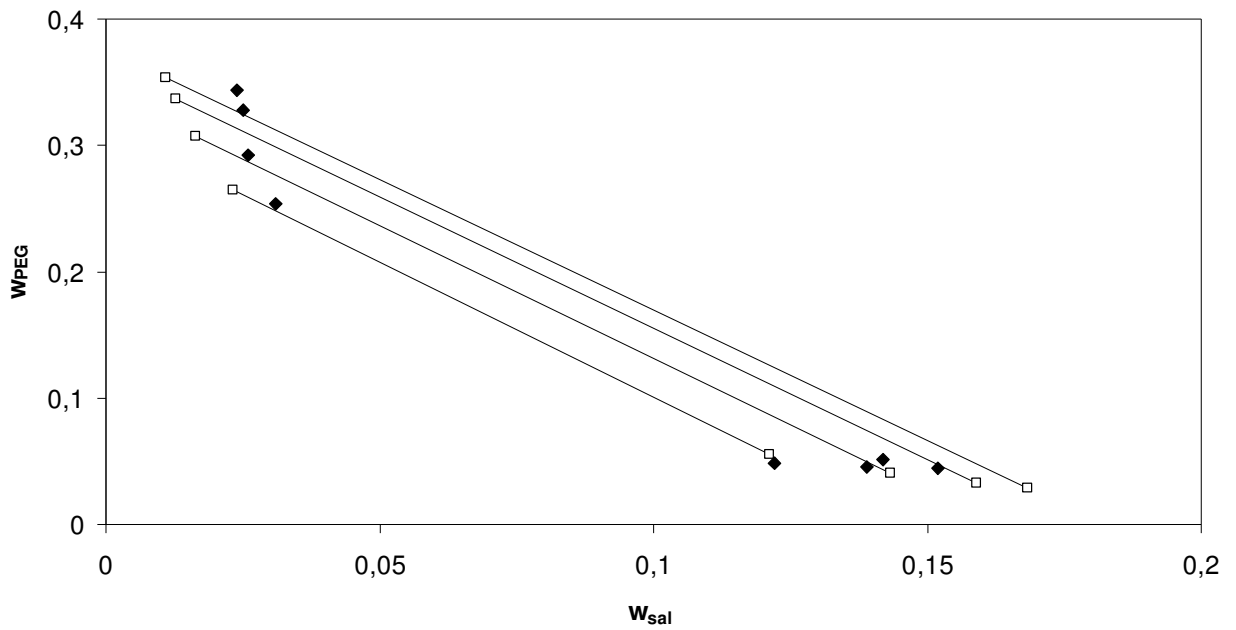


Figura 24. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

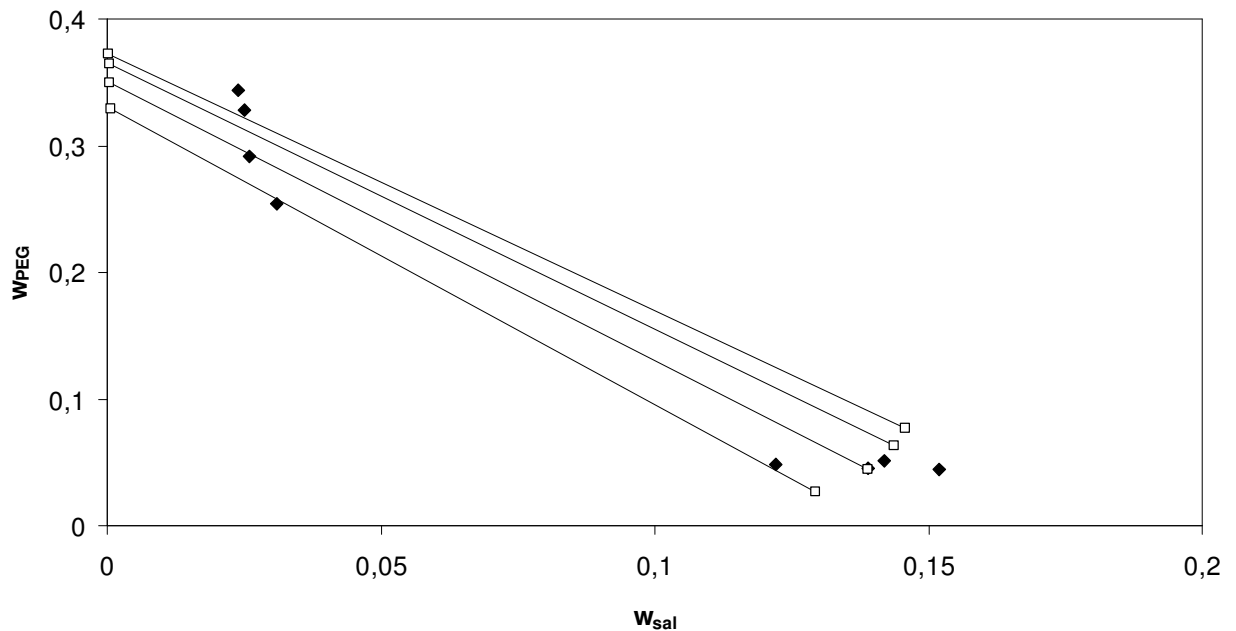


Figura 25. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais(Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do pelo modelo.

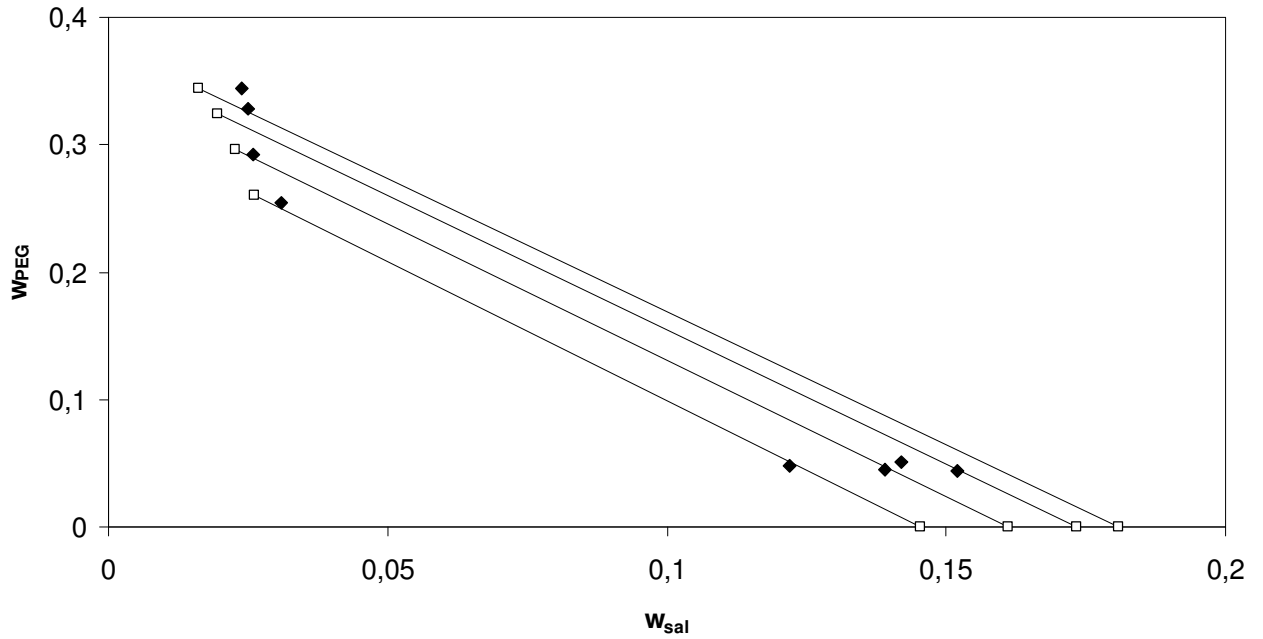


Figura 26. Correlação do modelo modificado com parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

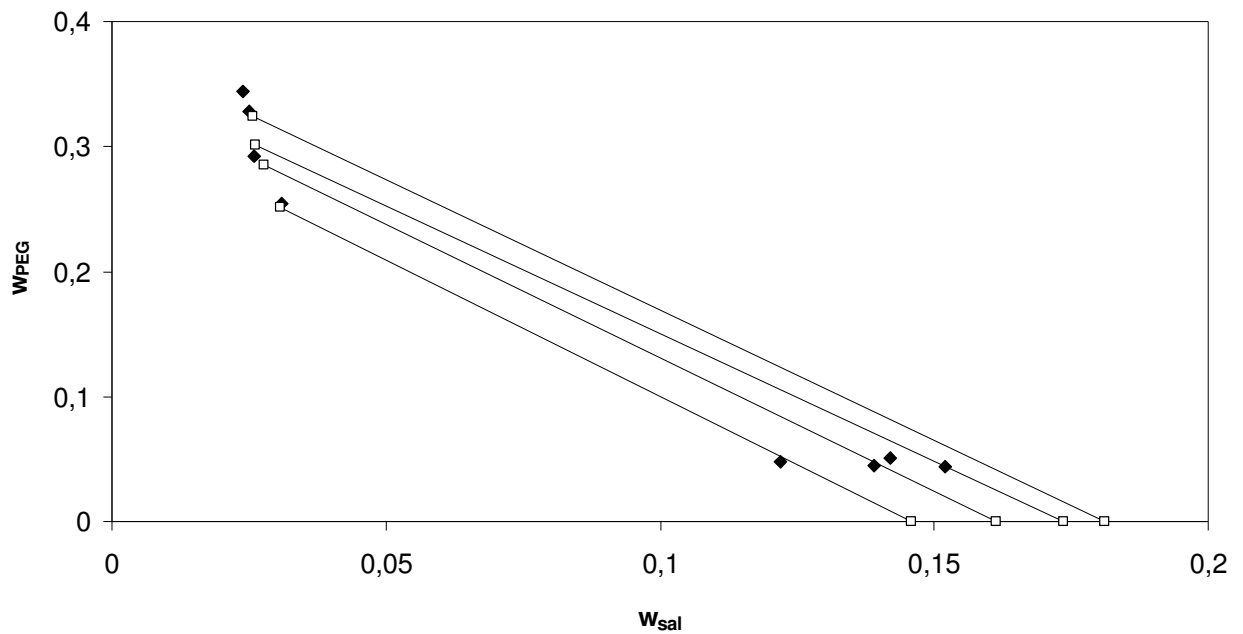


Figura 27. Correlação do modelo modificado com parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

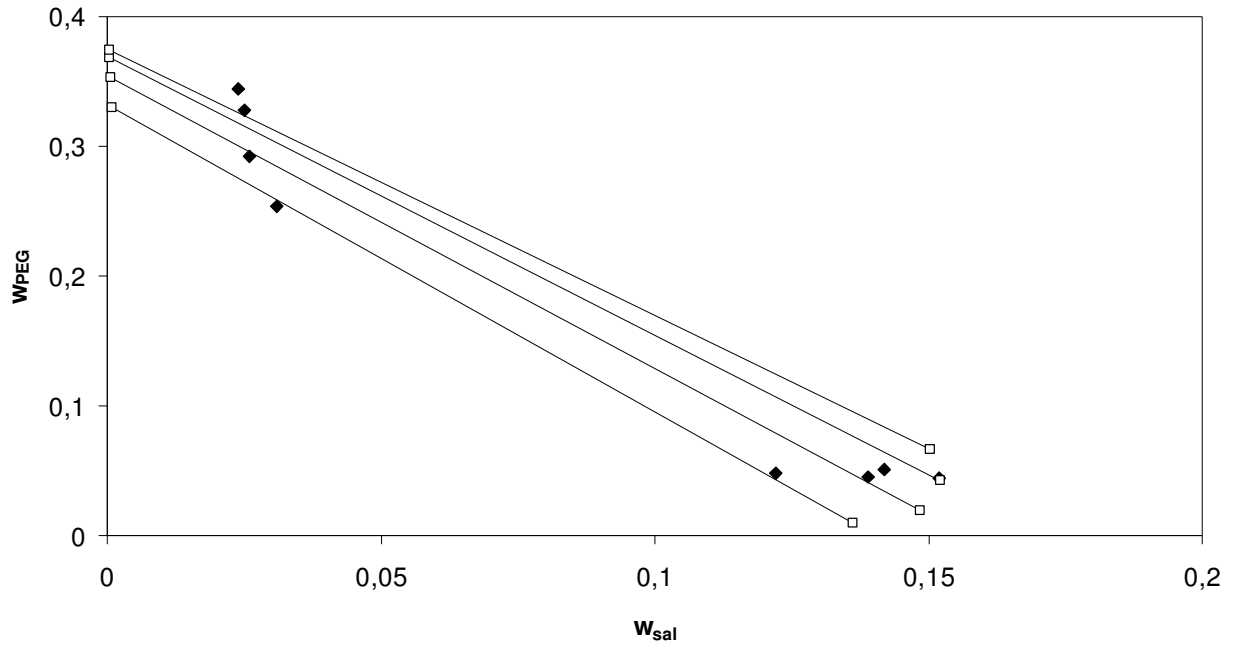


Figura 28. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} fixo e Δ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

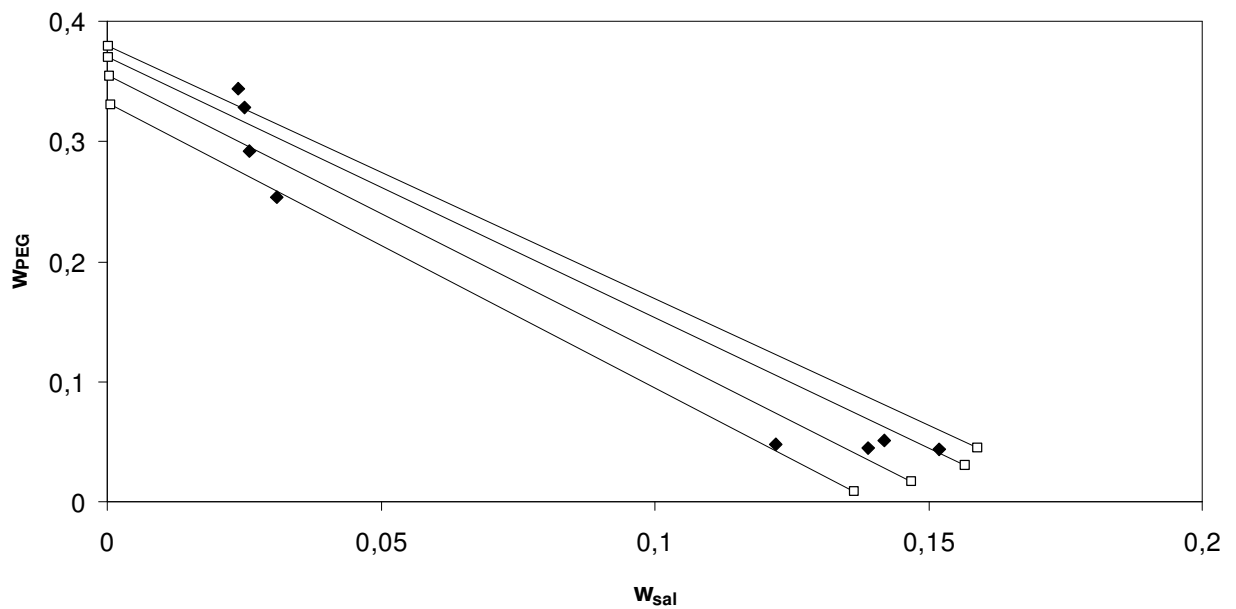


Figura 29. Correlação do modelo modificado com parâmetros λ_{sp} e Δ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.*1996); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Nota-se visualmente que o modelo modificado com o parâmetro λ_{sp} livre, Figura 25, é claramente inferior ao modelo de Pitzer original, Figura 20, especialmente considerando a fase polimérica – para a fase salina o modelo modificado é ligeiramente superior. Essa inspeção visual é confirmada pela análise numérica dos desvios obtidos. Considerando os desvios médios obtidos para cada fase, observa-se que o modelo modificado tem um desvio médio maior ($3,3 \cdot 10^{-2}$) para a fase rica em polímero (em contraste a $1,3 \cdot 10^{-2}$ do modelo original), enquanto para a fase salina os desvios são respectivamente de $1,1 \cdot 10^{-2}$ (modelo modificado) e $2,3 \cdot 10^{-2}$ (modelo de Pitzer). Considerando o desvio individual, o desvio maior no modelo de Pitzer ocorre na fase salina no segundo sistema mais distante do ponto crítico, $1,5 \cdot 10^{-2}$, e no modelo modificado, a fase rica em polímero no sistema mais próximo do ponto crítico, $4,9 \cdot 10^{-2}$.

Observa-se que existe uma ligeira maior semelhança da inclinação experimental da linha de amarração para o modelo modificado. Os valores dessa inclinação para os pontos experimentais estão na faixa de $-4,4 \cdot 10^{-1}$ à $-4,3 \cdot 10^{-1}$, para o modelo modificado, de $-4,3 \cdot 10^{-1}$ à $-4,9 \cdot 10^{-1}$, e para o modelo de Pitzer original, entre $-4,7 \cdot 10^{-1}$ à $-4,9 \cdot 10^{-1}$.

Assim, considerando-se somente o ajuste do parâmetro λ_{sp} , conclui-se que o modelo de Pitzer apresenta um melhor desempenho geral, embora algumas características (inclinação da linha de amarração, predição da fase salina) sejam melhores para o modelo modificado.

Para melhorar a descrição dos sistemas, incluiu-se na modelagem o parâmetro sal-sal-polímero; os resultados para o modelo de Pitzer são apresentados nas Figuras 21 e 22. Em uma primeira apreciação nota-se um melhor desempenho do modelo, principalmente na fase salina, pela inclusão do parâmetro Λ_{ssp} , seja ele livre ou ajustado considerando uma dependência direta do tamanho da cadeia polimérica: em ambos os casos o desempenho é muito semelhante – por exemplo, os desvios médios são de $6,0 \cdot 10^{-3}$ e $4,6 \cdot 10^{-3}$ para as fases polimérica e salina, respectivamente.

A modelagem foi também realizada incluindo-se o parâmetro Λ_{spp} . A introdução do parâmetro resulta em melhor desempenho da modelagem, e como no caso anterior, indistintamente a considerar-se o parâmetro livre ou dependente diretamente do tamanho da cadeia. Nesse caso, os desvios médios obtidos para

cada fase foram $4,7 \cdot 10^{-3}$ para a fase rica em polímero e $8,1 \cdot 10^{-3}$ para a fase rica em sal. Quando o parâmetro adicionado é ajustado e fixado conforme a cadeia do polímero com ambos os parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos, Figura 24, os desvios apresentados foram $8,6 \cdot 10^{-3}$ e $7,8 \cdot 10^{-3}$ para a fase polimérica e salina, respectivamente.

Assim, de maneira geral, a inclusão do parâmetro ternário melhora a descrição do sistema; entretanto, essa melhora é pouco sensível a qual o parâmetro utilizado.

Os parâmetros λ_{ssp} e Λ_{spp} foram incluídos também na correlação com o modelo modificado. Considerando a inclusão do parâmetro Λ_{ssp} , Figuras 26 e 27, nota-se por observação visual que há uma melhora na predição dos dados na fase polimérica (em relação ao mesmo modelo sem o parâmetro ternário). Analisando indicadores numéricos, os desvios médios de cada fase são $4,7 \cdot 10^{-3}$ para a fase polimérica e $3,2 \cdot 10^{-2}$ para a fase salina (λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre), $8,0 \cdot 10^{-3}$ e $3,1 \cdot 10^{-2}$ (λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos). Em relação à inclinação das linhas de amarração e desvios máximos, ambos modelos se equiparam.

O acréscimo do parâmetro Λ_{spp} ao modelo modificado, Figuras 28 e 29, não melhora quantitativamente o desempenho do modelo: os resultados são praticamente idênticos, porém, qualitativamente é possível verificar uma tênue piora no desempenho na fase salina, que pode ser observado por inspeção visual, corroborada pela análise matemática dos dados. Assim, para o modelo modificado houve uma diferença significativa, dependendo de qual parâmetro (Λ_{spp} e Λ_{ssp}) é considerado na modelagem. Entretanto, o modelo original de Pitzer, nesse caso, fornece melhores resultados.

Para uma análise semelhante àquela anteriormente conduzida, apresentam-se nas figuras seguintes curvas de atividade de água em função da concentração de sal, tendo como parâmetro a concentração de polímero. Os pontos mostrados são os pontos experimentais, e a atividade de água é calculada usando somente a expressão de longo alcance para uma composição igual à composição experimental.

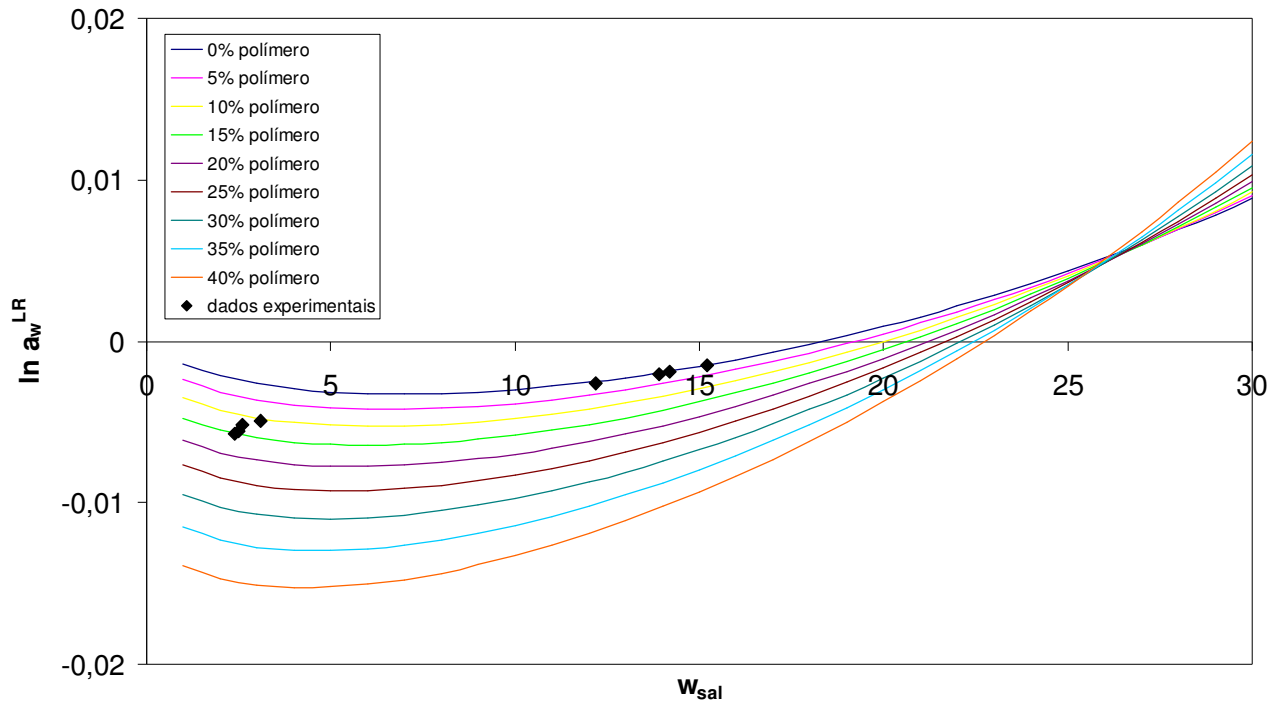


Figura 30. Correlação das interações de longo alcance do modelo de Pitzer para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio+ PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.* 1996).

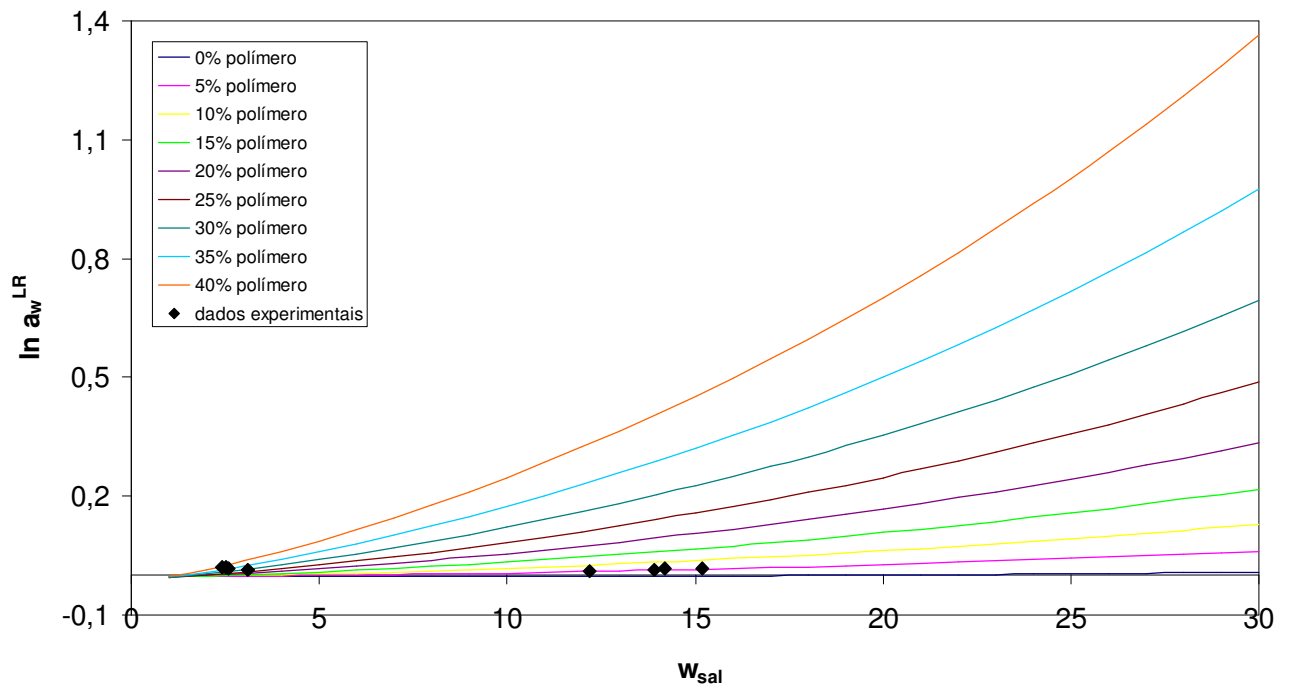


Figura 31. Correlação das interações de longo alcance do modelo modificado para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de magnésio + PEG 3350 a 298,15 K. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Gonzalez-Tello *et al.* 1996).

Nota-se no modelo de Pitzer original uma tendência de aumento da atividade de água com um aumento da concentração de sal, a partir de uma determinada concentração. Esse comportamento mostra que, nesse caso, o próprio termo de longo alcance prediz uma separação de fases em concentrações elevadas de sal – para uma mesma concentração de polímero, um aumento na concentração de sal (com diminuição da fração total de água) causa um aumento na atividade de água, o que é uma situação de instabilidade intrínseca. Os pontos experimentais mostram que o termo de curto alcance tem importância primordial na modelagem, uma vez que as atividades previstas somente pelo termo de longo alcance são bastante distintas.

Para o modelo modificado observa-se um aumento acentuado na atividade de água com um aumento da concentração salina – e, mais ainda, a atividade de água é superior à unidade na maior parte dos sistemas, o que resultaria em um cálculo de separação completa dos constituintes. Claramente o modelo modificado superestima as contribuições das interações de longo alcance, predizendo a separação de fases líquidas mesmo em baixas concentrações salinas. Possivelmente, essa é a razão para o fato de o modelo algumas vezes não predizer de forma satisfatória a fase polimérica.

5.4 Sal do tipo 3:1

Nas figuras 32 e 33 seguintes apresentam-se os resultados para o sistema fosfato de potássio e PEG 400, ou seja, um par do tipo 3:1 (três cátions monovalentes para um ânion trivalente).

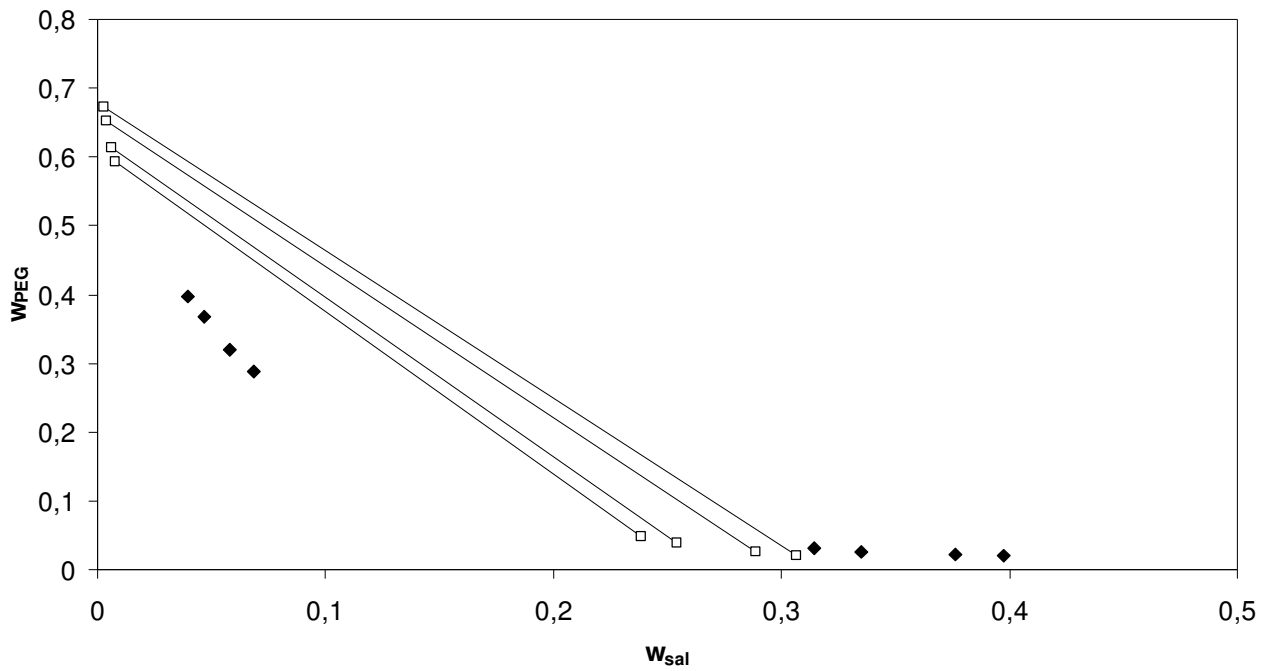


Figura 32. Predição do modelo de Pitzer sem consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

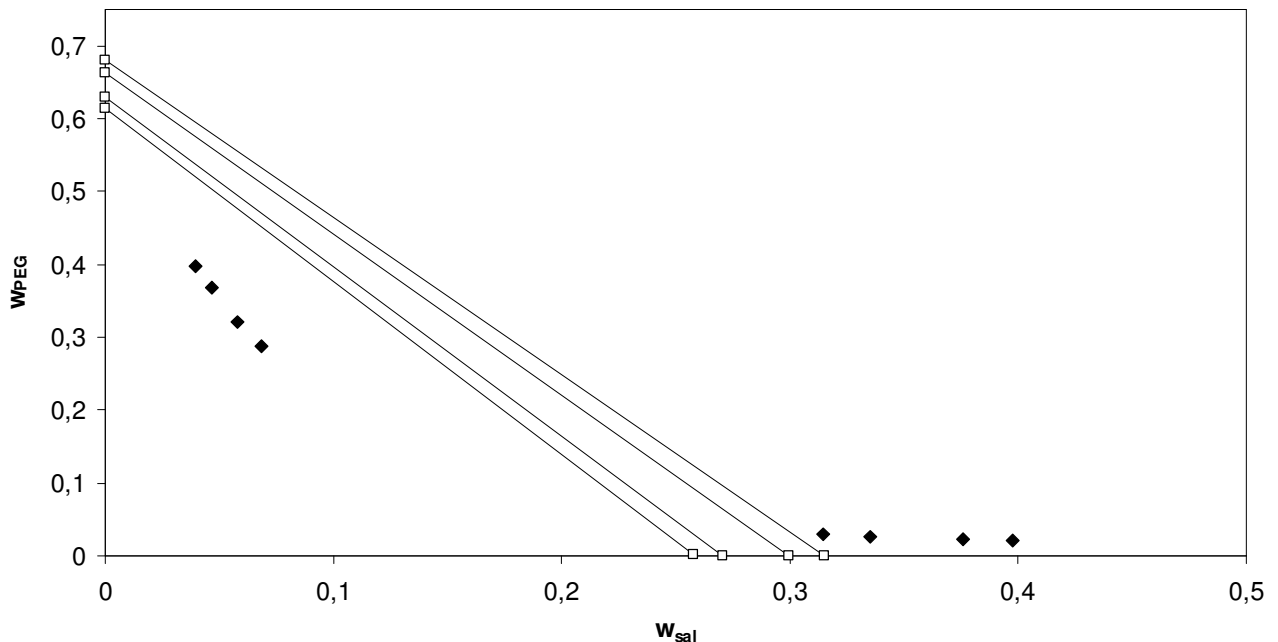
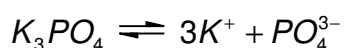


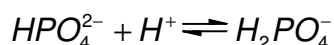
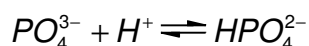
Figura 33. Predição do modelo modificado sem consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Nesse caso, nota-se que ambos os modelos são muito ineficazes na correlação dos dados experimentais. Uma provável razão da discrepância dos dois modelos está no termo de longo alcance: é possível que eles exagerem a importância do termo de longo alcance ao não considerar o equilíbrio das formas ácidas do ânion, uma vez que se considerou que o sal realiza somente ionizações totais.

Para verificar a pertinência dessa hipótese, uma opção é considerar o sal do tipo 3:1 como sendo sal do tipo 2:1. Por exemplo, considerando-se o fosfato de potássio, que se dissocia em solução aquosa como:



É necessário também considerar as reações de dissociação parcial:



O pKa da terceira ionização do ácido fosfórico é de 12,30 (*apud* Vogel, 1992), o que indica que não haverá praticamente nenhum íon fosfato com carga -3 em solução. Assim, considerar o fosfato de potássio como um sal 3:1 é uma afirmativa muito forte, com efeito direto no cálculo da força iônica, bem como na energia livre de Gibbs de longo alcance. Por essa razão, considerar-se-á que todo o fosfato em solução está na forma de HPO_4^{2-} .

5.4.1 Sistema com PEG 400

Assim, utilizaram-se os modelos considerando-se que o sal fosse do tipo 2:1. As Figuras 34 a 44 a seguir apresentam os resultados advindos dessa modificação para o mesmo sistema, considerando os diversos conjuntos de parâmetros de interação.

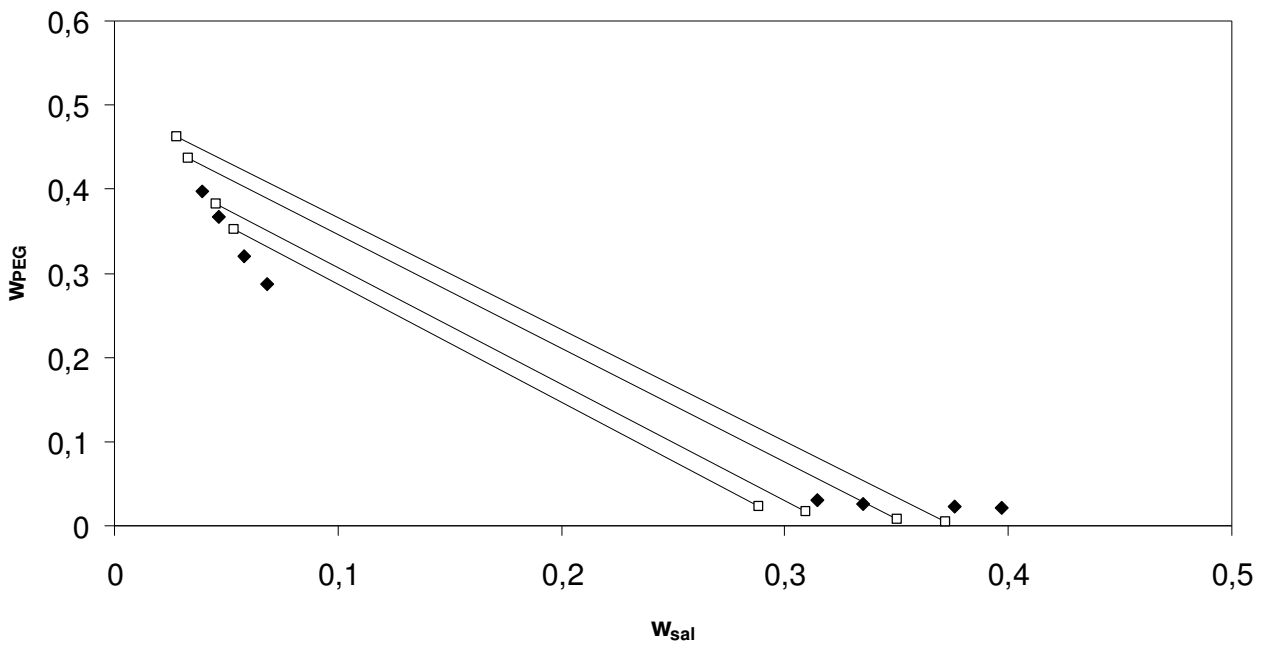


Figura 34. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

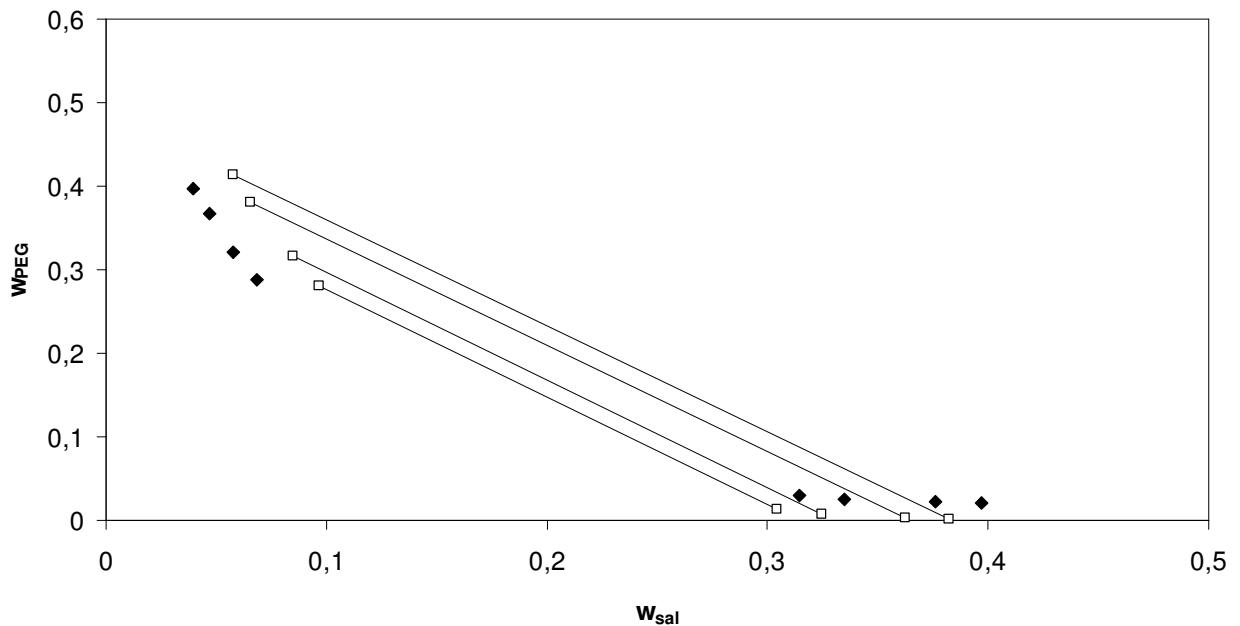


Figura 35. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

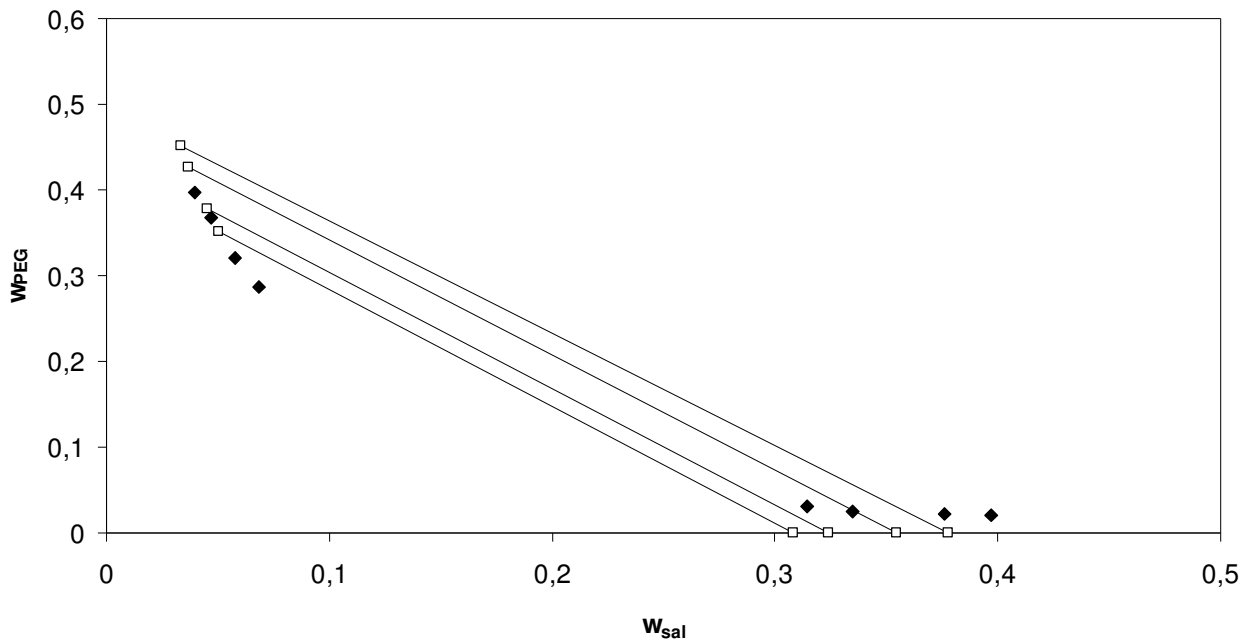


Figura 36. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial parâmetros λ_{sp} e λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

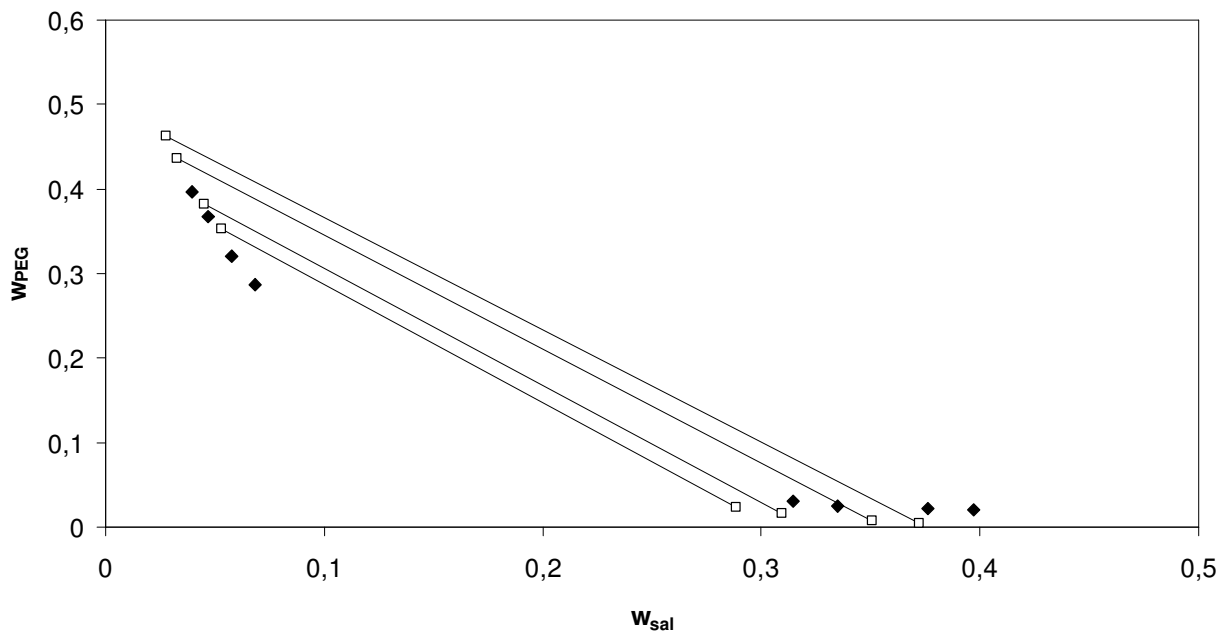


Figura 37. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

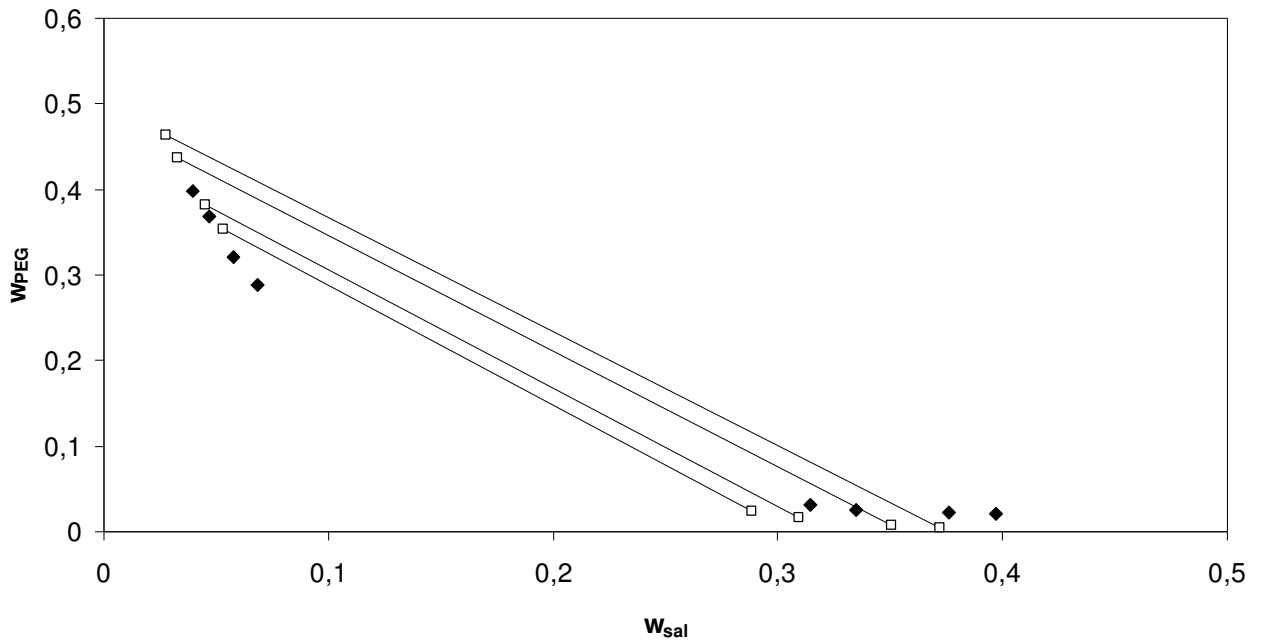


Figura 38. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

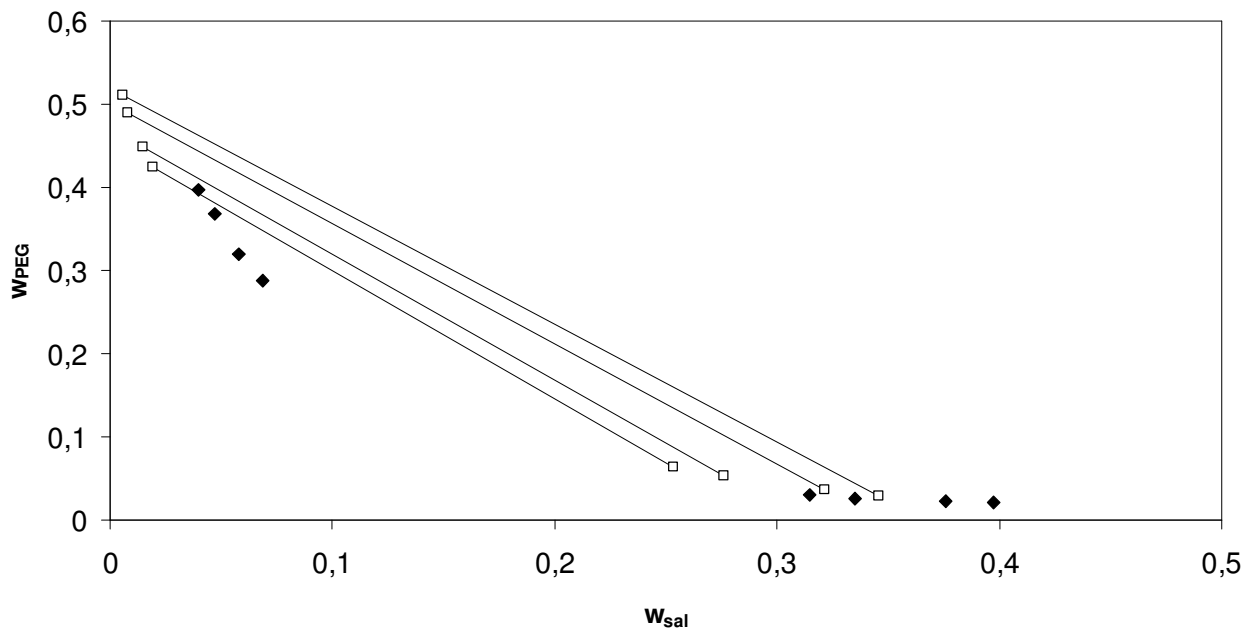


Figura 39. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

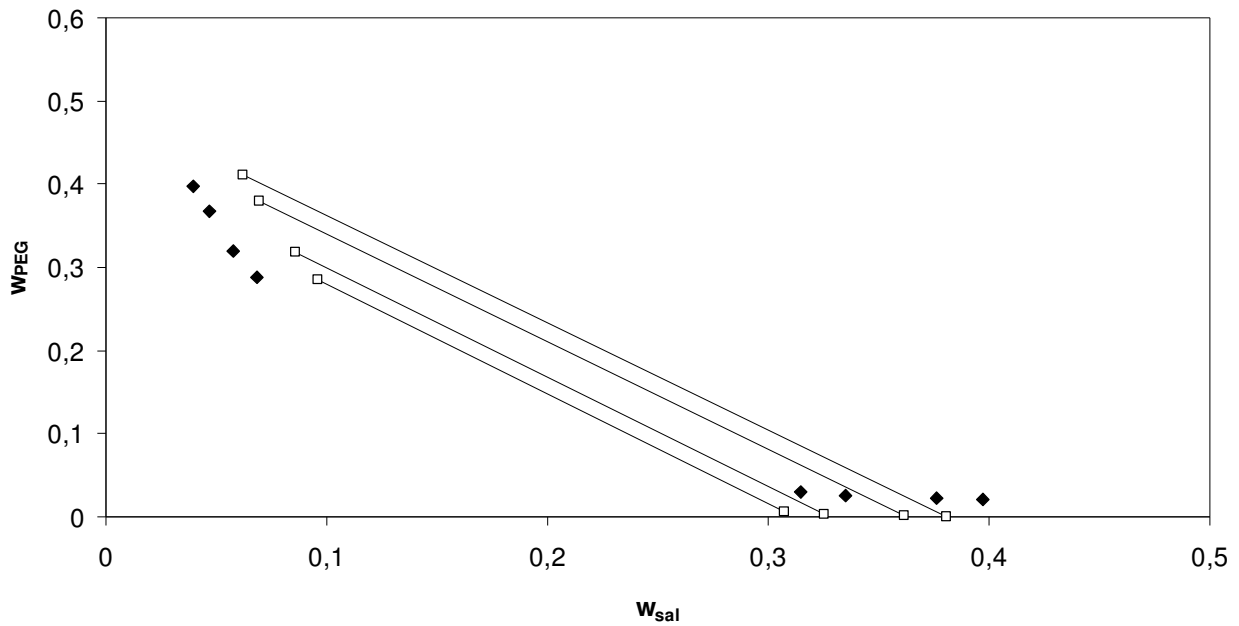


Figura 40. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

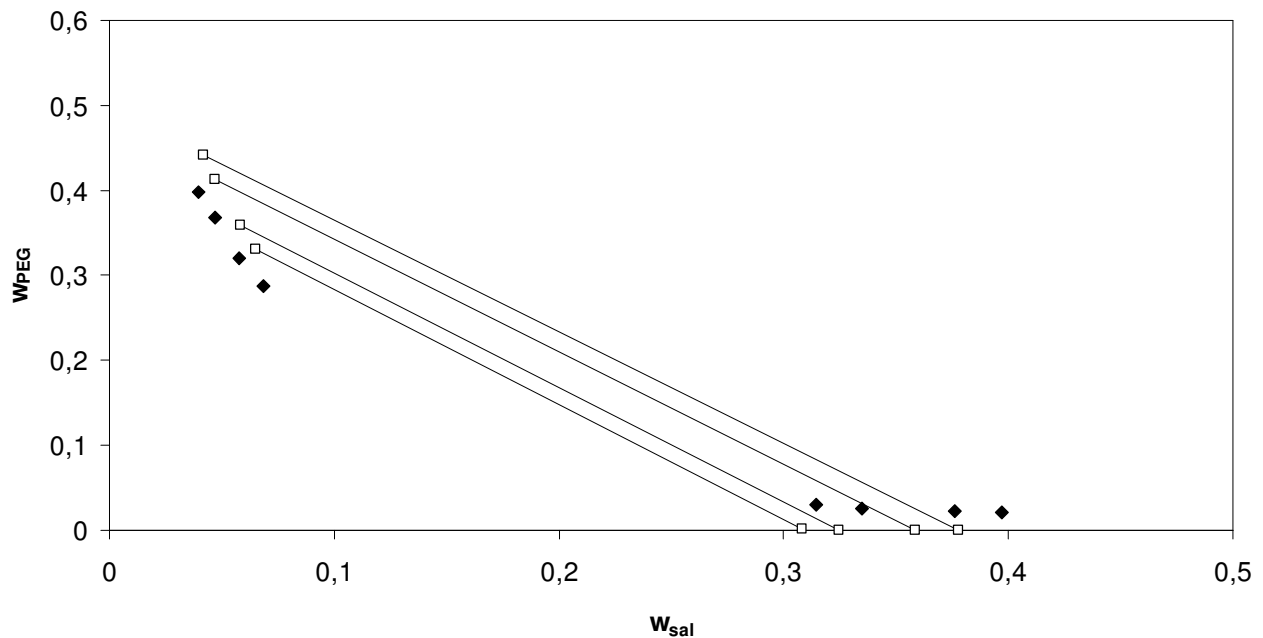


Figura 41. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

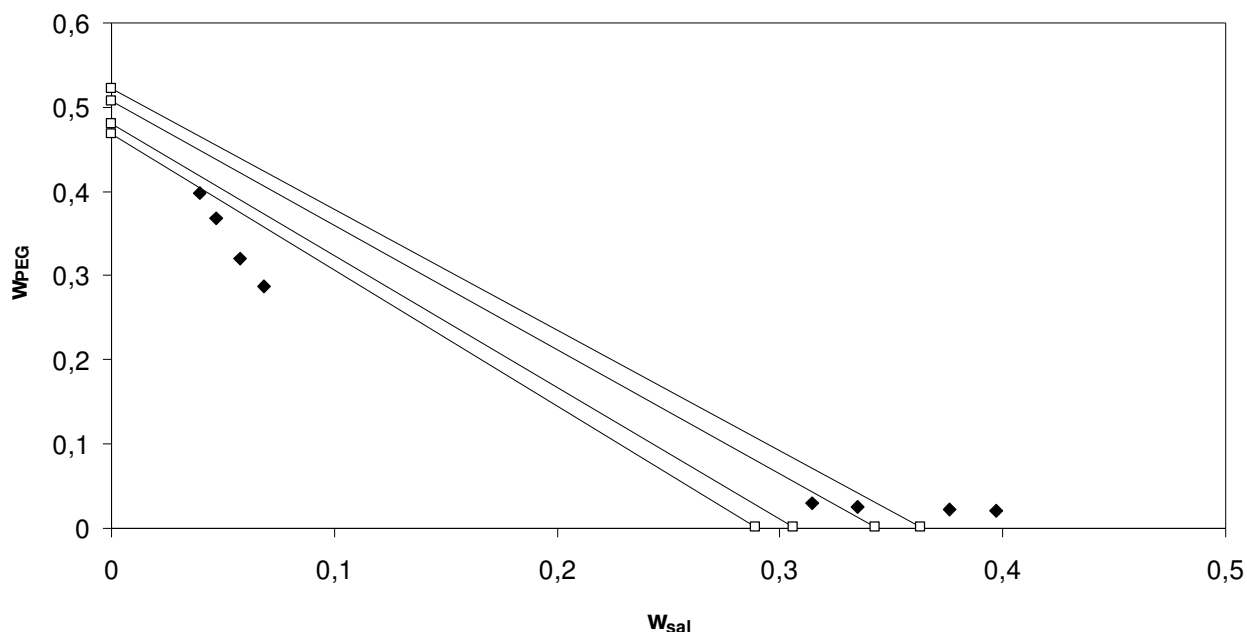


Figura 42. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e λ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Observa-se nas figuras acima que a consideração do estado de ionização parcial melhorou significativamente a correlação em ambos os casos. Pode-se verificar visualmente que o modelo modificado com o parâmetro λ_{sp} livre, Figura 39, possui uma capacidade de correlação inferior ao modelo de Pitzer na mesma condição, Figura 34, principalmente na fase polimérica. A análise numérica dos desvios encontrados confirma a inferência: o modelo de Pitzer tem um desvio médio consideravelmente menor, $2,5 \cdot 10^{-2}$ para a fase polimérica e $2,7 \cdot 10^{-2}$ para a fase salina, contra $8,3 \cdot 10^{-2}$ e $3,8 \cdot 10^{-2}$ para as mesmas fases com o modelo modificado. O desvio máximo para o modelo original ocorre na fase salina do sistema mais próximo do ponto crítico ($3,3 \cdot 10^{-2}$), e no modelo modificado, o desvio máximo ocorre no mesmo sistema, mas na fase polimérica ($9,1 \cdot 10^{-2}$). Também no que diz respeito à inclinação das linhas de amarração, a correlação pelo modelo original é melhor: os dados experimentais encontram-se no intervalo de $-9,6 \cdot 10^{-1}$ a $-9,5 \cdot 10^{-1}$, para o modelo de Pitzer, no intervalo $-8,6 \cdot 10^{-1}$ a $-8,8 \cdot 10^{-1}$, e para o modelo modificado, no intervalo $-6,5 \cdot 10^{-1}$ à $-7,1 \cdot 10^{-1}$.

Incluiu-se também o parâmetro Λ_{ssp} na modelagem, inicialmente sem qualquer restrição ao seu valor (com o valor de λ_{sp} ajustado em função do tamanho

da cadeia polimérica): sua inclusão melhora ligeiramente o ajuste, o que pode ser visto graficamente (Figura 35). Os desvios médios de cada fase com a inclusão do parâmetro ternário são $2,0 \cdot 10^{-2}$ e $2,1 \cdot 10^{-2}$ para as fases polimérica e salina, respectivamente, o que mostra que a melhora não é grande. A inclinação das linhas de amarração mantém-se no mesmo intervalo. A tentativa de correlação do parâmetro Λ_{ssp} com o tamanho da cadeia polimérica não melhora os resultados (Figura 36).

Na Figura 37 apresentam-se os resultados obtidos pela inclusão do parâmetro Λ_{spp} , novamente com o parâmetro λ_{sp} fixo dado pelo valor anteriormente correlacionado, e na Figura 38, os resultados obtidos com a correlação de Λ_{spp} com o tamanho da cadeia polimérica. Os resultados são visualmente semelhantes àqueles apresentados na Figura 36, o que é confirmado pela análise dos desvios médios de cada fase e da inclinação das linhas de amarração. De maneira geral, a inclusão de novos parâmetros não melhorou o desempenho do modelo.

Um procedimento semelhante foi feito com o modelo modificado. A inclusão do parâmetro Λ_{ssp} , com o parâmetro λ_{sp} dado pela correlação correspondente resulta no comportamento apresentado na Figura 40; e na Figura 41 apresentam-se os resultados para o parâmetro Λ_{ssp} em função do tamanho da cadeia. É possível observar uma menor distância entre os pontos correlacionados e experimentais pela inclusão do novo parâmetro, sendo que a Figura 41 mostra resultados ligeiramente melhores. Isso indica que o valor correlacionado anteriormente corresponde a um ótimo local, não global, pois o valor de Λ_{ssp} no segundo caso é acessível quando o parâmetro é deixado livre. Os resultados numéricos confirmam a inferência visual e mostram uma ligeira melhora na correlação, no que diz respeito aos valores médios e máximos de desvio. Os intervalos das linhas de amarração são praticamente idênticos e mais próximos dos valores experimentais que aqueles obtidos pelo modelo modificado sem a inclusão do parâmetro.

Finalmente, acrescentou-se ao modelo modificado o parâmetro Λ_{spp} , Figura 42. Pode-se observar visualmente que, nesse caso, o desempenho na predição dos dados foi insatisfatório, em especial na fase polimérica: os desvios médios obtidos subiram para $1,0 \cdot 10^{-1}$ e $3,6 \cdot 10^{-2}$ para as fases polimérica e salina, respectivamente. Esse resultado é de todo inesperado, e novamente corresponde a um mínimo local da função objetivo, pois em princípio o valor nulo desse parâmetro, que resultaria em

um menor desvio, continua em princípio acessível ao algoritmo de minimização. No caso específico deste sal, não foi possível a correlação de Λ_{spp} .

Em suma, para este exemplo, houve diferenças consideráveis entre os modelos analisados, sendo que o modelo de Pitzer em sua formulação original resultou em uma melhor correlação, de maneira geral. Sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros de pequeno tamanho de cadeia de maneira geral são de mais difícil correlação.

Também para esse sistema analisou-se especificamente o comportamento da atividade da água no termo de longo alcance, sendo os resultados apresentados nas figuras seguintes – novamente na forma de curvas de atividade de água em função da concentração de sal, tendo como variável a concentração de polímero; os pontos apresentados são os pontos experimentais e a atividade de água é calculada usando somente a expressão de longo alcance para uma composição igual à composição experimental. Nesse caso específico, os gráficos da atividade da água a serem analisados são semelhantes aos do sal do tipo 2:1.

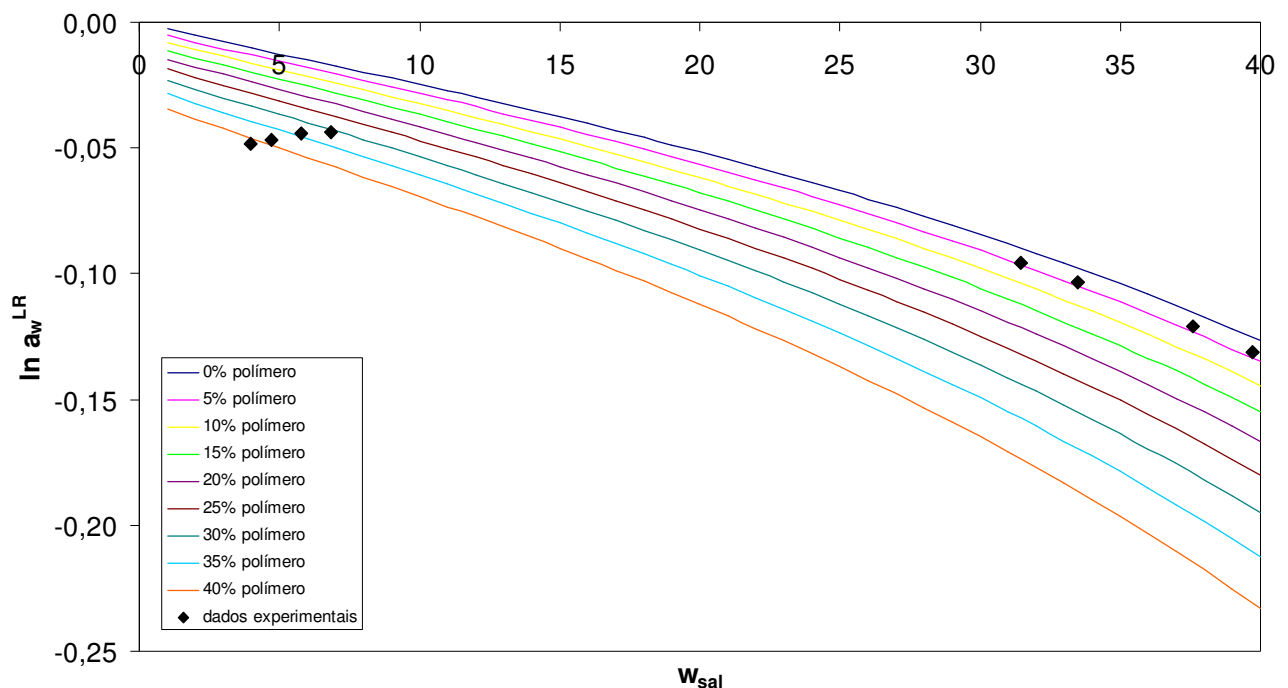


Figura 43. Correlação do modelo de Pitzer para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 400 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).

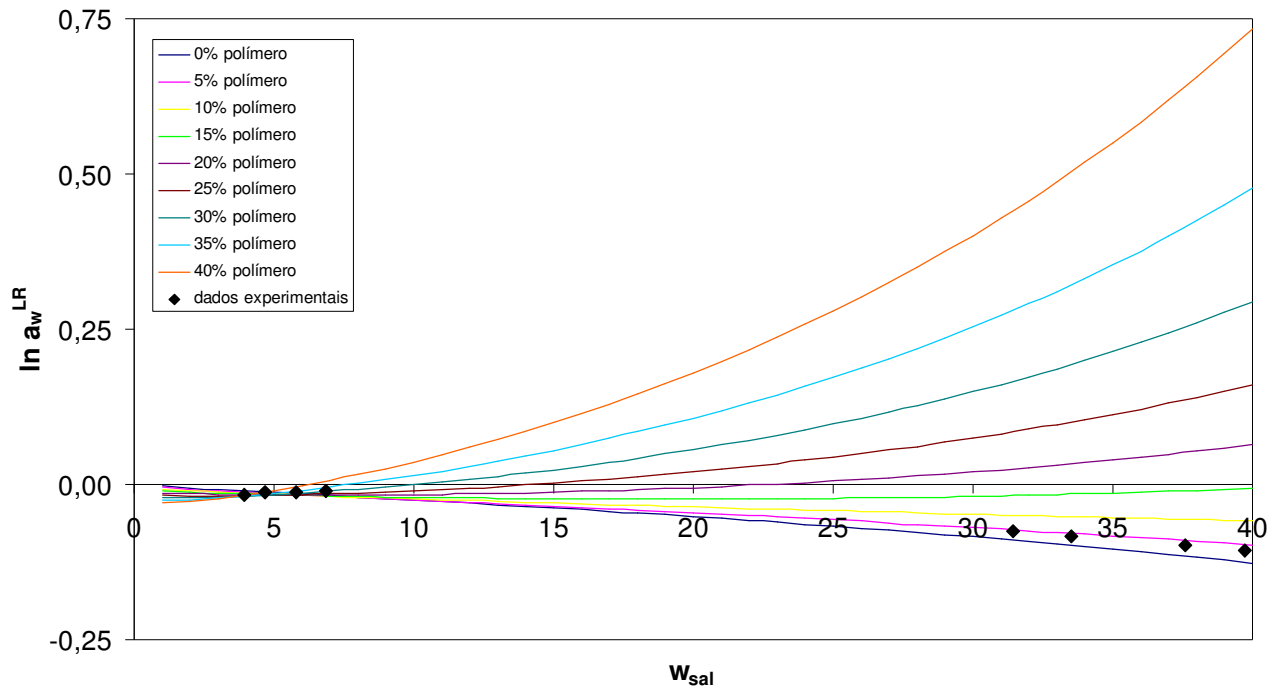


Figura 44. Correlação do modelo modificado para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 400 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).

Para o modelo de Pitzer (Figura 43) estes resultados indicam que à medida que as concentrações de sal e de polímero aumentam a atividade da água diminuiu de maneira monotônica. As diferenças na atividade de água observadas são pequenas, e a contribuição de curto alcance é capaz de diminuir essas diferenças.

No caso do modelo modificado (Figura 44), em contraste com o modelo de Pitzer, verifica-se que a curva de atividade aumenta com o aumento das concentrações de sal e de polímero aumentam – e de maneira considerável. Assim, novamente o modelo modificado prediz por si só uma separação de fases: de maneira análoga às análises anteriores, o termo modificado em certo sentido superestima a contribuição das interações de longo alcance, fazendo com que ocorra uma hiper-correção por meio do termo de curto alcance, que é o que leva a valores calculados de comprimento de linha de amarração bem maiores que os experimentais e que explica o fato do modelo algumas vezes não predizer de forma satisfatória a fase polimérica.

5.4.2 Sistema com PEG 8000

Pode-se expandir a análise anterior para um sistema com tamanho maior de cadeia polimérica. De maneira geral, o aumento na cadeia tenda a aumentar a segregação entre os componentes que constituem o sistema aquosos bifásico. Desse modo, para verificar o efeito desse aumento de cadeia na modelagem, considera-se o sistema formado por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K.

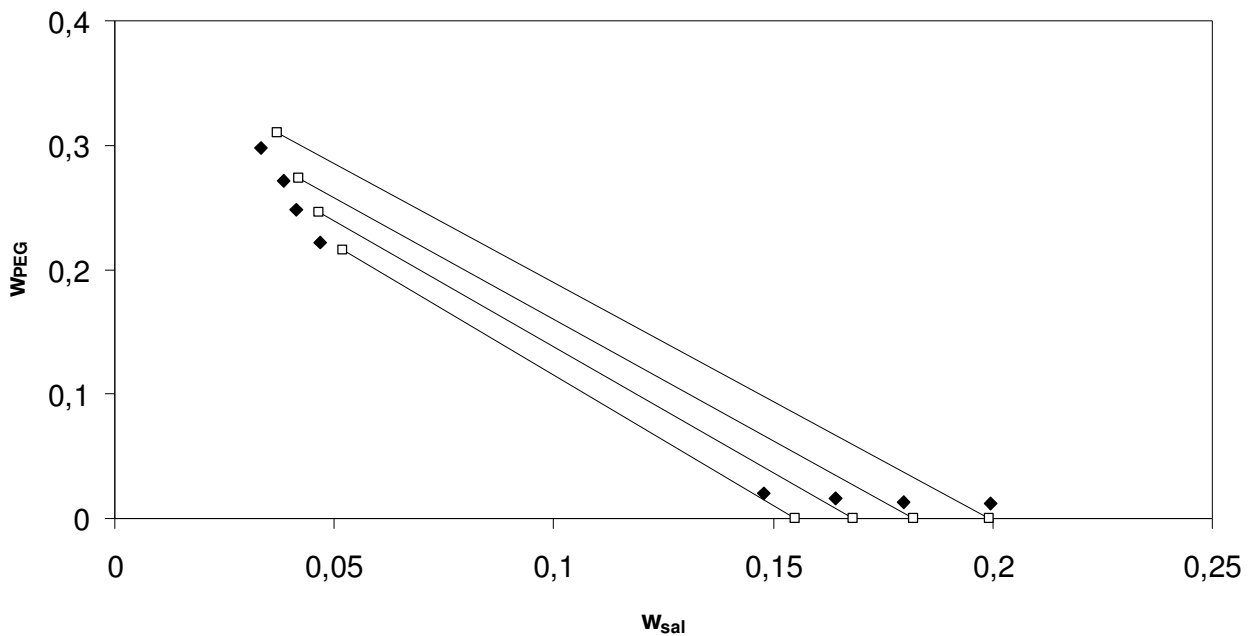


Figura 45. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

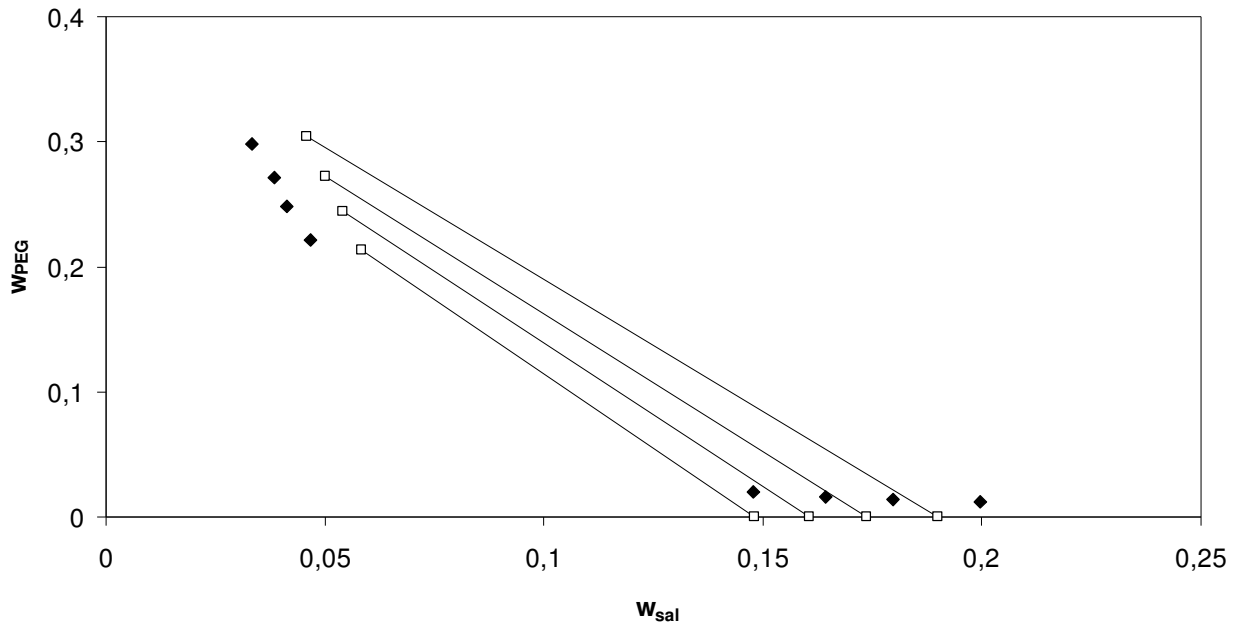


Figura 46. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

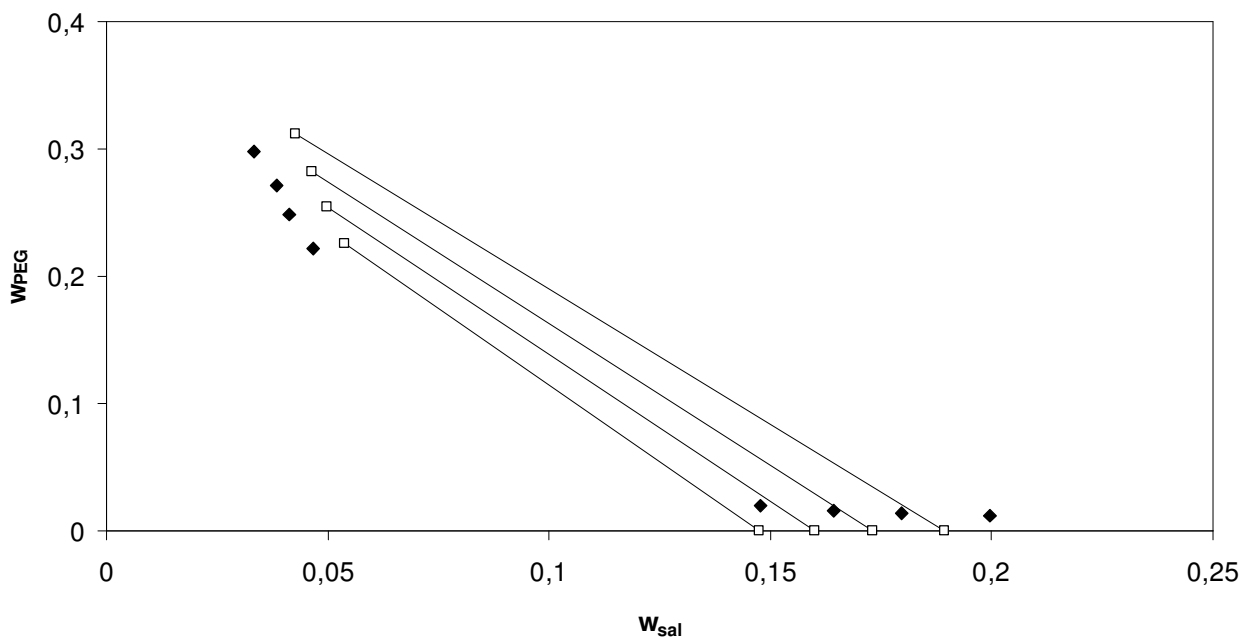


Figura 47. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 800 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

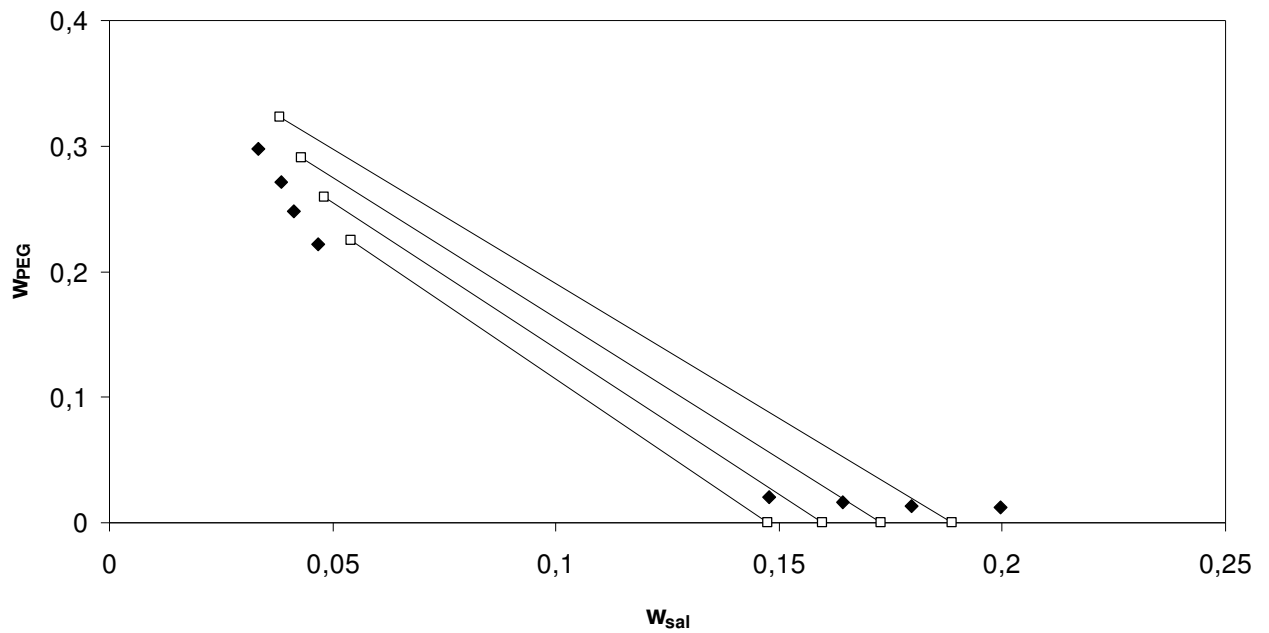


Figura 48. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Δ_{spp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

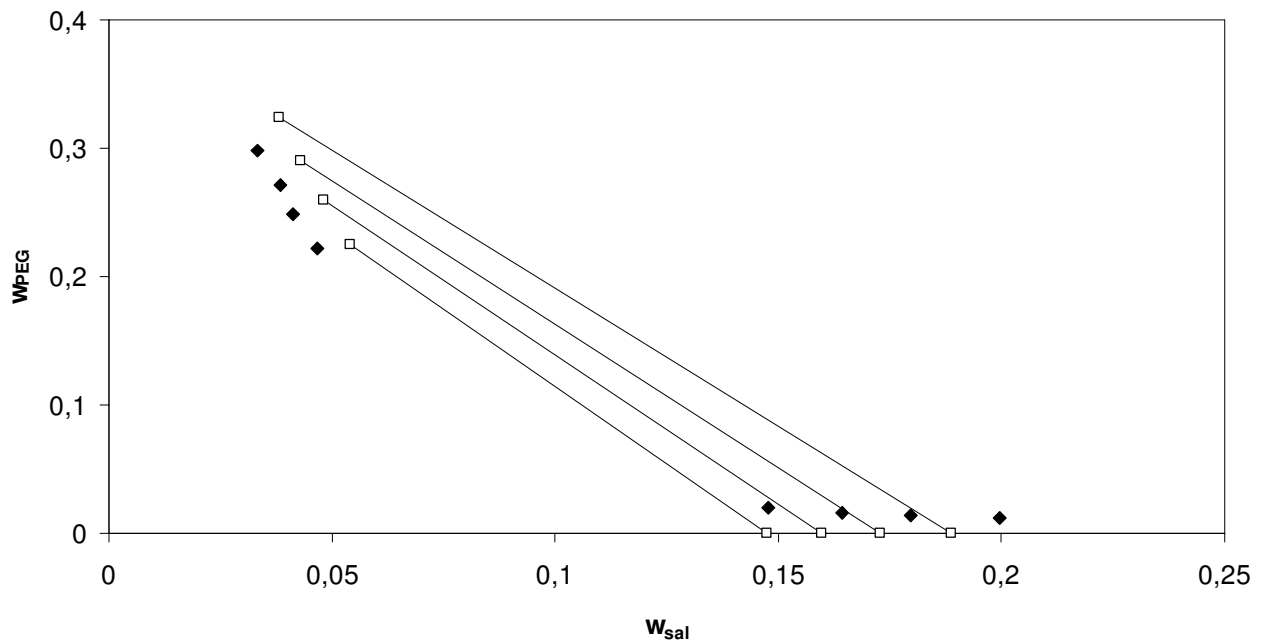


Figura 49. Correlação do modelo de Pitzer com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Δ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

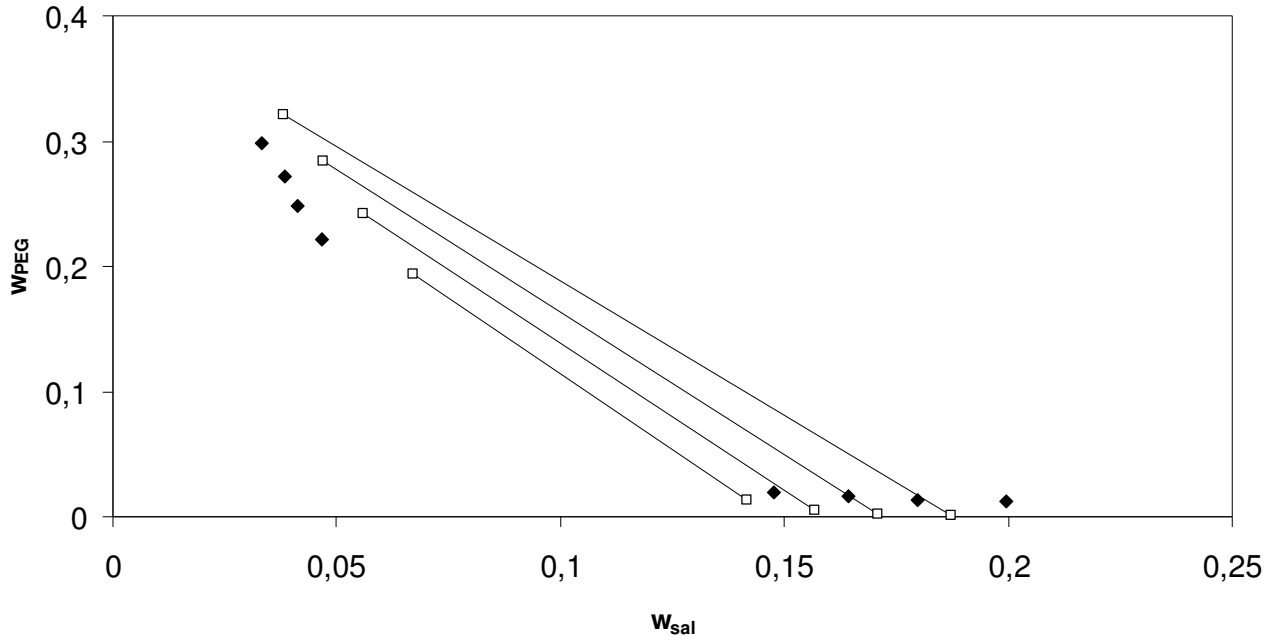


Figura 50. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

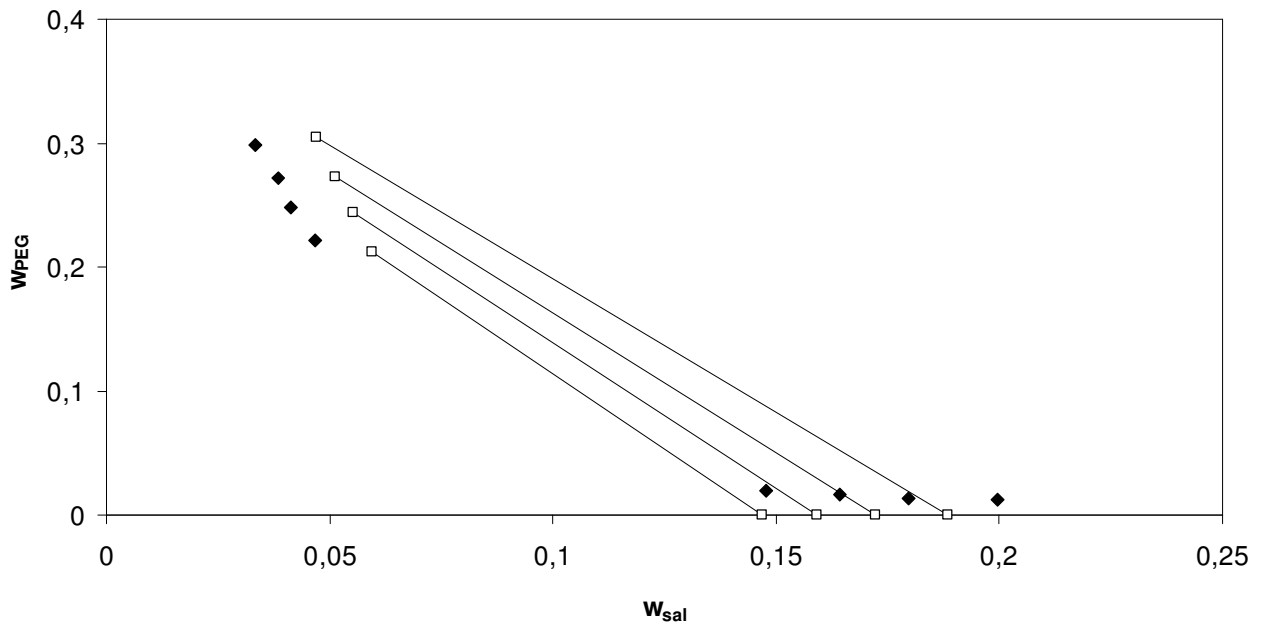


Figura 51. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

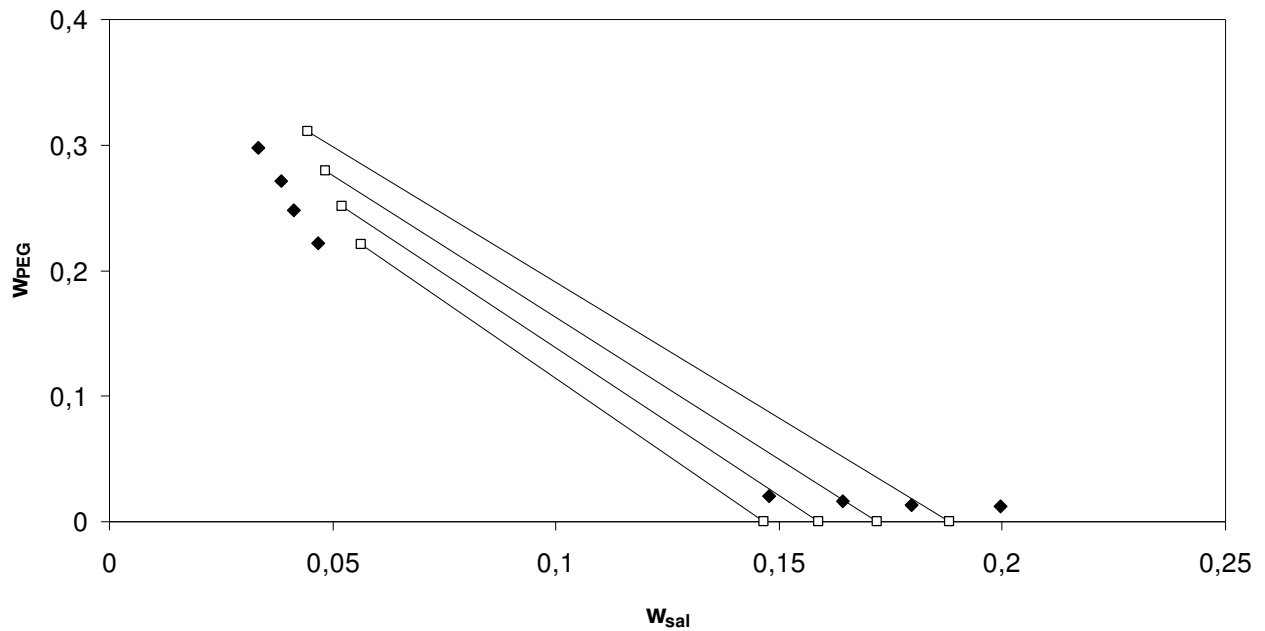


Figura 52. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{ssp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

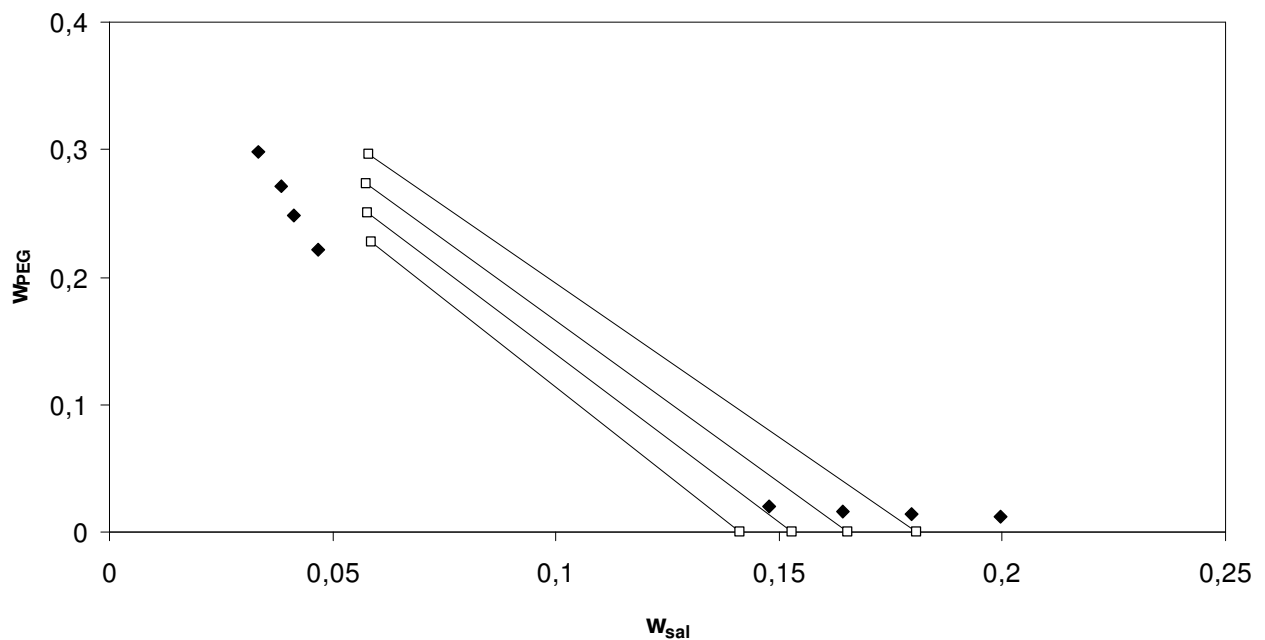


Figura 53. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} fixo e Λ_{ssp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

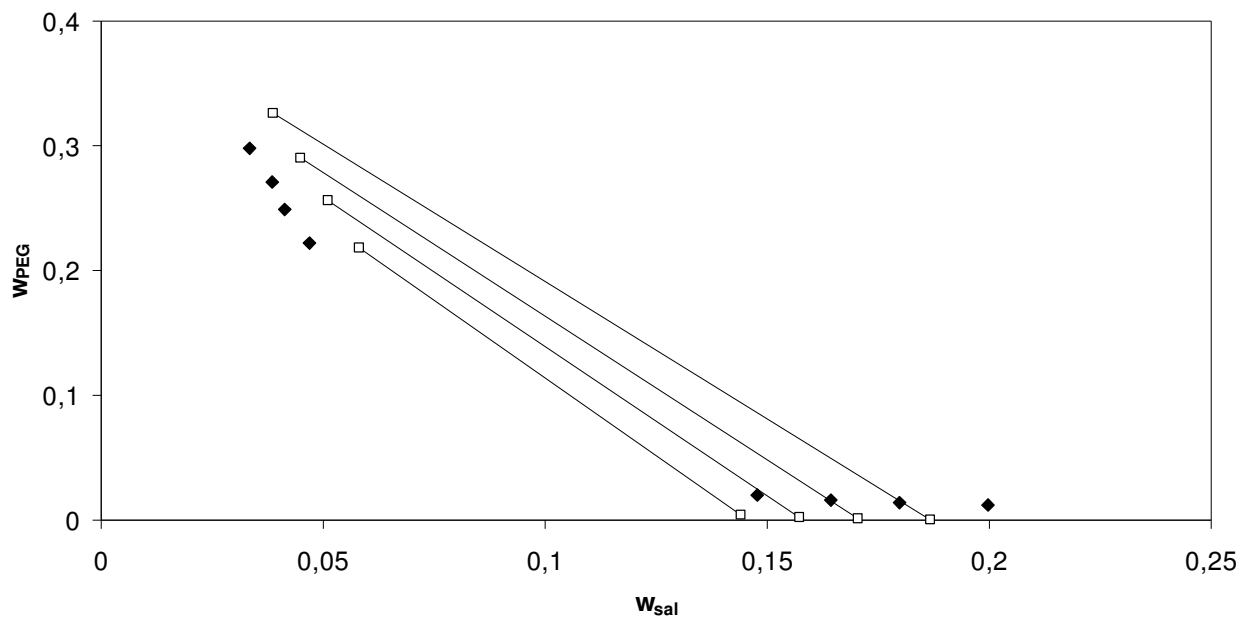


Figura 54. Correlação do modelo modificado com consideração de ionização parcial e parâmetros λ_{sp} e Λ_{spp} fixos para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Pode-se observar que entre os modelos de Pitzer e modificado ambos com o parâmetro λ_{sp} livre, Figuras 45 e 50 respectivamente, o modelo original de Pitzer com o parâmetro λ_{sp} livre possui uma capacidade de correlação dos dados experimentais ligeiramente superior em relação ao modelo de modificado na mesma condição. Esse melhor desempenho é notado pela redução da distância entre os pontos da modelagem e os experimentais quando o modelo de Pitzer é empregado, e essa melhora pode ser verificada principalmente na fase polimérica. Para o modelo original tem-se um desvio ligeiramente menor ($1,1 \cdot 10^{-2}$ para a fase polimérica e $1,3 \cdot 10^{-2}$ para a fase salina) que o modelo modificado ($1,6 \cdot 10^{-2}$ e $1,2 \cdot 10^{-2}$ para as fases ricas em polímero e em sal, respectivamente). O desvio máximo no caso do modelo de Pitzer ocorre no primeiro ponto mais próximo do ponto crítico na fase rica em sal ($1,3 \cdot 10^{-2}$), e no modelo modificado, no ponto mais distante do ponto crítico na fase polimérica ($2,2 \cdot 10^{-2}$). Nota-se também que existe maior semelhança com a inclinação dos pontos experimentais para o modelo de Pitzer: para os pontos experimentais, a inclinação encontra-se no intervalo de $-5,0 \cdot 10^{-1}$ à $-5,8 \cdot 10^{-1}$; para o modelo original, $-4,2 \cdot 10^{-1}$ à $-4,7 \cdot 10^{-1}$; e para o modificado, $-4,1 \cdot 10^{-1}$ à $-4,6 \cdot 10^{-1}$.

Para melhorar a modelagem, considerou-se a inclusão do parâmetro ternário sal-sal-polímero, Λ_{ssp} , no modelo original; os resultados são apresentados na Figuras 46 e 47 (com o valor de Λ_{ssp} livre e correlacionado com o tamanho da cadeia, respectivamente). Nota-se que a inclusão do parâmetro não melhora a correlação: as linhas de amarração são deslocadas, mas sem que haja uma diminuição significativa do erro experimental; tampouco há diferença significativa pela correlação de Λ_{ssp} com o tamanho da cadeia – como exemplo, os desvios médios são de $9,2 \cdot 10^{-3}$ e $1,3 \cdot 10^{-2}$ (fase polimérica e salina, respectivamente) para o parâmetro livre e $1,1 \cdot 10^{-2}$ e $1,4 \cdot 10^{-2}$ para o modelo com o parâmetro correlacionado – portanto, ligeiramente maiores que para o modelo sem o parâmetro. As inclinações das linhas de amarração são equivalentes quando o parâmetro é incluído.

Investigou-se também o acréscimo do parâmetro Λ_{spp} : os resultados são apresentados nas Figuras 48 e 49. Observa-se mais uma vez que a inclusão do parâmetro ternário não melhorou a correlação dos dados experimentais; além disso, a correlação é semelhante independentemente do parâmetro Λ_{spp} ser ou não correlacionado com a cadeia do polímero. A similaridade dos dois casos em que o parâmetro é acrescentado se estende pelos valores dos desvios médios e máximos e pelos intervalos das inclinações das linhas de amarração. Assim, nesse caso não se observou para o modelo de Pitzer uma melhora na correlação pelo acréscimo de parâmetros ternários.

Para o modelo modificado, conforme se pode observar nas Figuras 51 e 52, a inclusão do parâmetro Λ_{ssp} resulta em uma melhora da capacidade de correlação, quando comparado ao modelo modificado (Figura 50). Essa melhora ocorre com o parâmetro livre para ajuste tanto quanto com o parâmetro correlacionado em função do tamanho da cadeia. Os identificadores de desempenho para os casos em que o parâmetro se encontra incluso são praticamente idênticos: os desvios médios de cada fase para são $1,1 \cdot 10^{-2}$ para a fase rica em polímero e $1,4 \cdot 10^{-2}$ para a fase rica em sal, e as inclinações das linhas de amarração se encontram no intervalo $-4,1 \cdot 10^{-1}$ a $-4,6 \cdot 10^{-1}$.

A inclusão do parâmetro Λ_{spp} no modelo modificado, cujos resultados são apresentados na Figura 53, levam o modelo a um desempenho inferior e insatisfatório, especialmente na fase polimérica. Entretanto, quando o mesmo parâmetro é devidamente ajustado e fixado com a dependência do tamanho da

cadeia do polímero, Figura 54, o desempenho do modelo melhora. Nesse caso, os desvios para o modelo modificado com o parâmetro Λ_{spp} livre são $1,3 \cdot 10^{-2}$ para a fase polimérica e $1,9 \cdot 10^{-2}$ para a fase salina, e o maior desvio encontra-se no primeiro ponto mais distante do ponto crítico na fase rica em sal, $2,0 \cdot 10^{-2}$, com as inclinações da linha de amarração no intervalo de $-3,6 \cdot 10^{-1}$ à $-4,1 \cdot 10^{-1}$; para os dois parâmetros fixos, os desvios são $1,5 \cdot 10^{-2}$ para a fase polimérica e $1,4 \cdot 10^{-2}$ para a fase salina, enquanto o desvio máximo situa-se no primeiro ponto mais distante do ponto crítico na fase rica em sal, $2,2 \cdot 10^{-2}$, e as inclinações das linhas de amarração encontram-se no intervalo de $-4,0 \cdot 10^{-1}$ à $-4,5 \cdot 10^{-1}$.

Assim, de maneira geral os resultados para esse sistema mostram que a modificação não melhorou o desempenho do modelo de Pitzer. Além disso, a inclusão de parâmetros ternários, embora aumente a capacidade de ajuste do modelo, tampouco é capaz de melhorar o desempenho da correlação.

As Figuras 55 e 56 seguintes apresentam as curvas de atividade de água calculada somente com o termo de longo alcance para os modelos de Pitzer original e modificado, respectivamente; os pontos apresentados são os pontos experimentais.

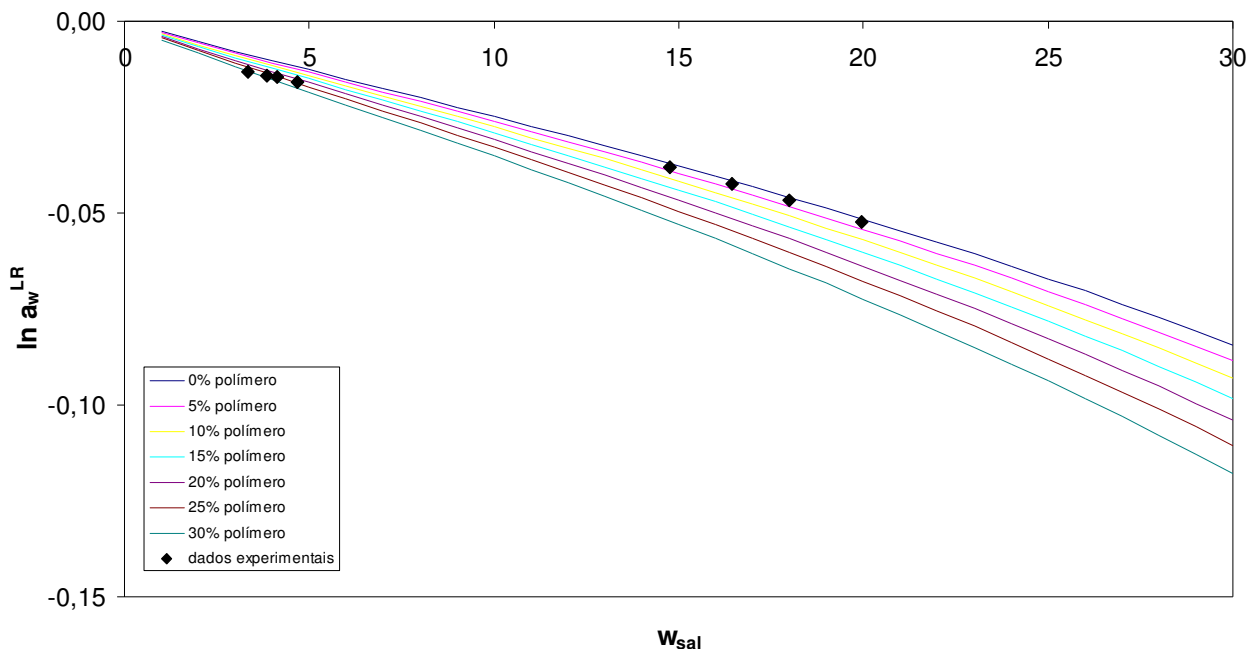


Figura 55. Correlação do modelo de Pitzer para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio + PEG 8000 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).

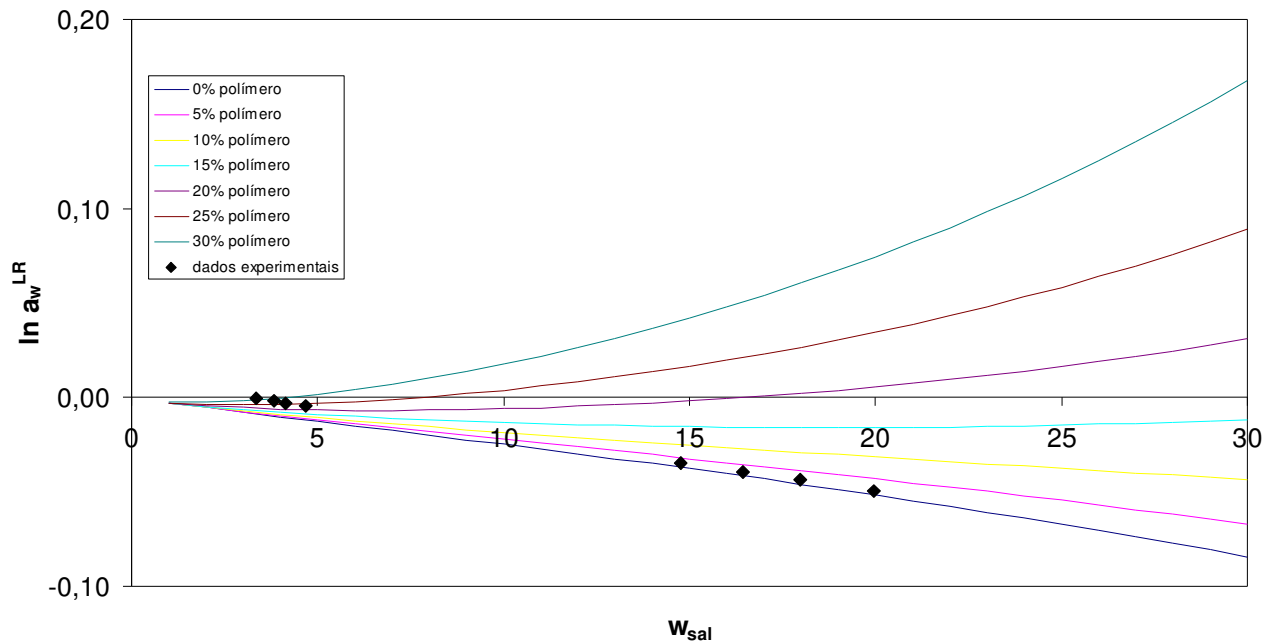


Figura 56. Correlação do modelo modificado para comportamento da atividade da água diante diferentes concentrações de polímero para o equilíbrio de fases do sistema composto por fosfato de potássio+ PEG 8000 a 277,15 K com consideração de ionização parcial. Linhas contínuas – curvas de atividade da água; pontos preenchidos – pontos experimentais (Lei *et al.* 1990).

As observações feitas para o mesmo sistema e tamanho menor de cadeia são pertinentes também a esse caso. Para o modelo original, não existe modificação pela mudança no tamanho da cadeia polimérica, o que pode ser visto pelas próprias expressões que dão origem às curvas. Para o modelo modificado, um aumento no tamanho da cadeia altera ligeiramente a atividade de água prevista, mas essa alteração é bastante tênue, não alterando significativamente o comportamento. Assim, as mesmas análises são pertinentes: novamente o modelo modificado superestima a contribuição de longo alcance, fazendo com que somente este termo seja suficiente para prever a separação de fases.

5.5. Análise da influência do tamanho da cadeia polimérica

Considerando um mesmo sal, em sistemas a uma mesma temperatura eventuais diferenças no diagrama de fases serão devidas ao tamanho da cadeia polimérica. Para avaliar a influência desse parâmetro, considera-se nas Figuras 57 a

62 os sistemas contendo sulfato de amônio e poli(etileno glicol) correlacionados pelo modelo de Pitzer original, e nas Figuras 63 a 68, os resultados para o modelo modificado.

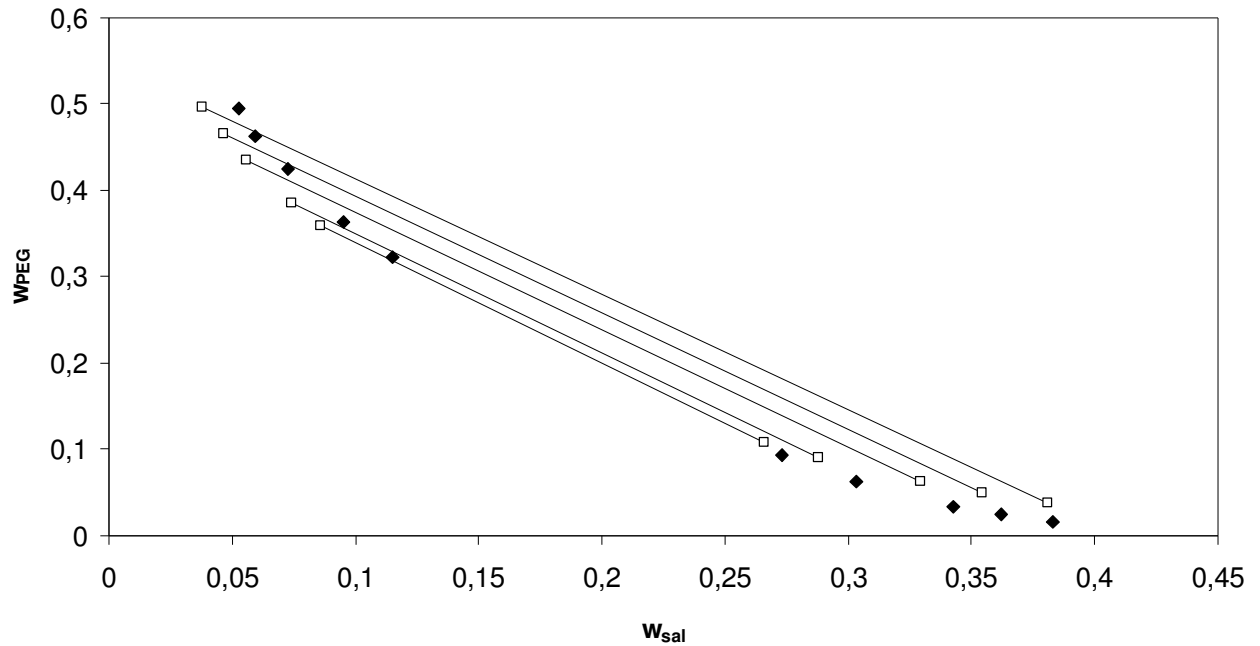


Figura 57. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 300 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

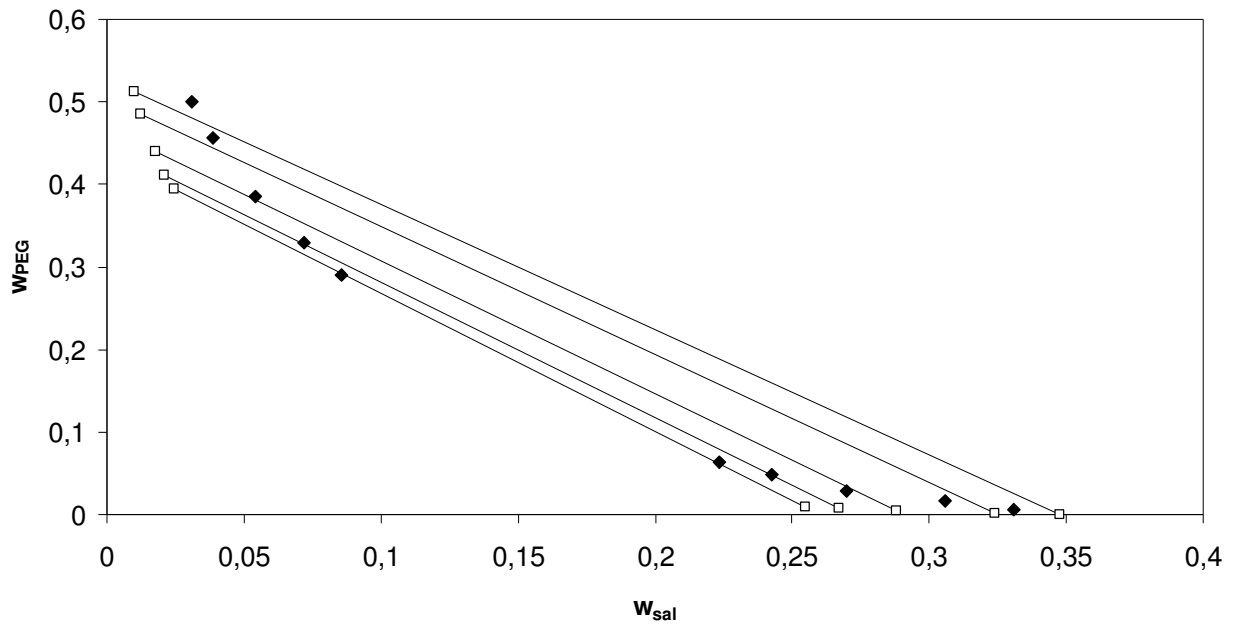


Figura 58. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 600 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

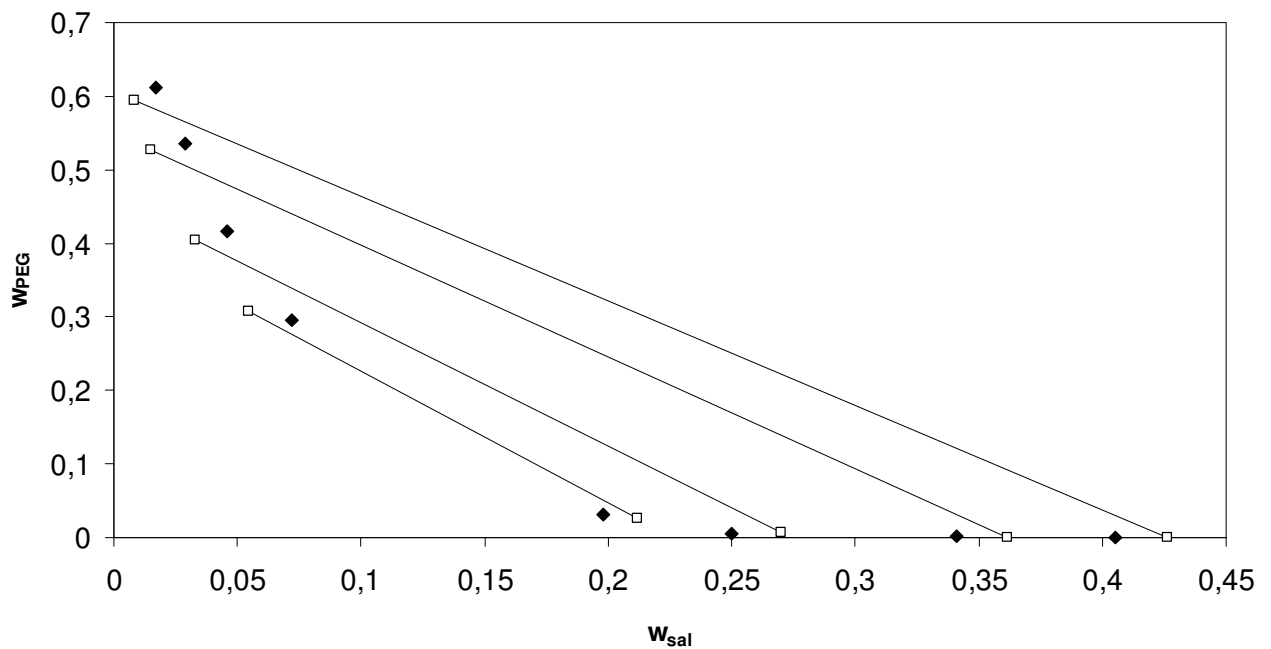


Figura 59. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 1000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

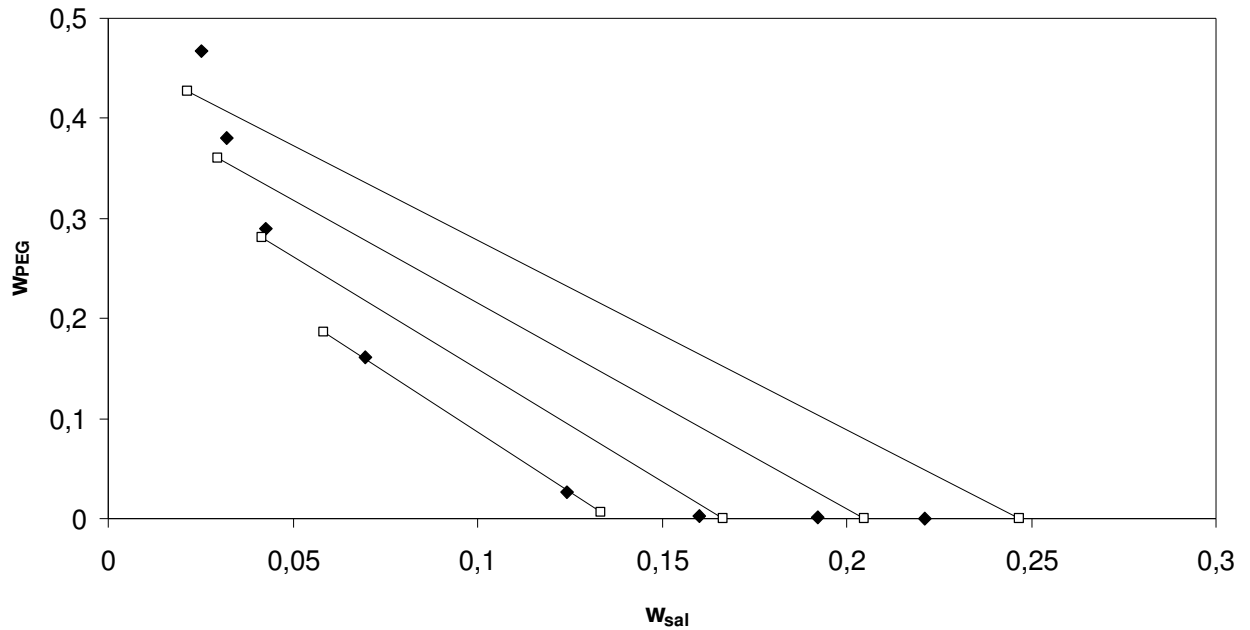


Figura 60. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 6000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

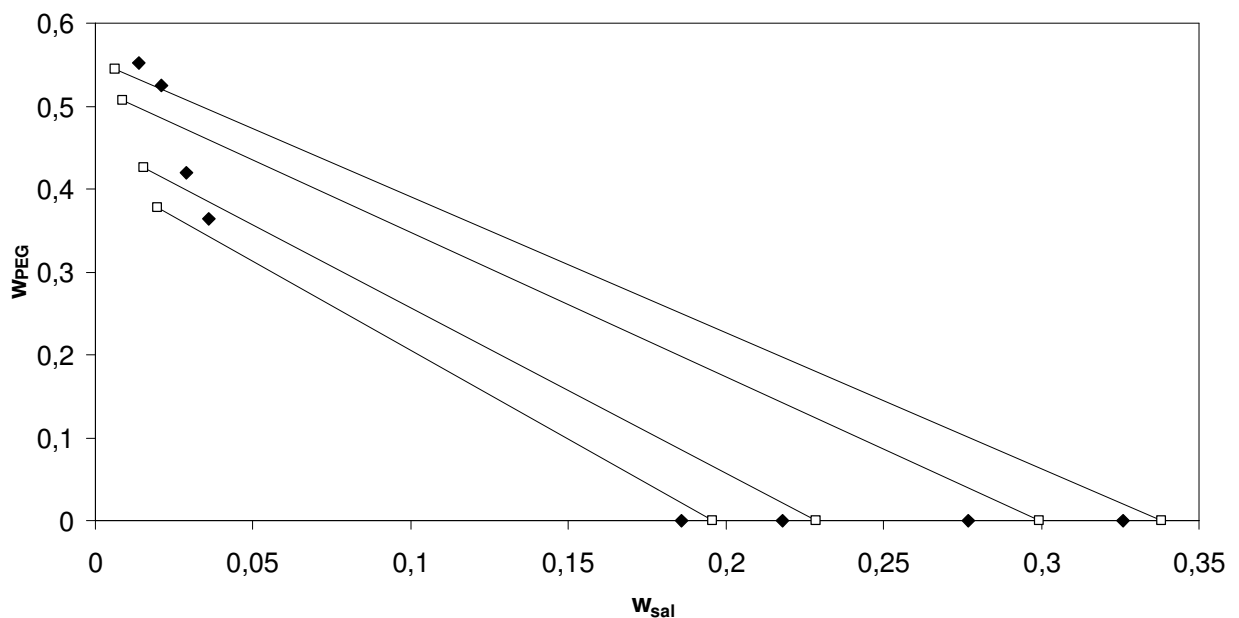


Figura 61. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

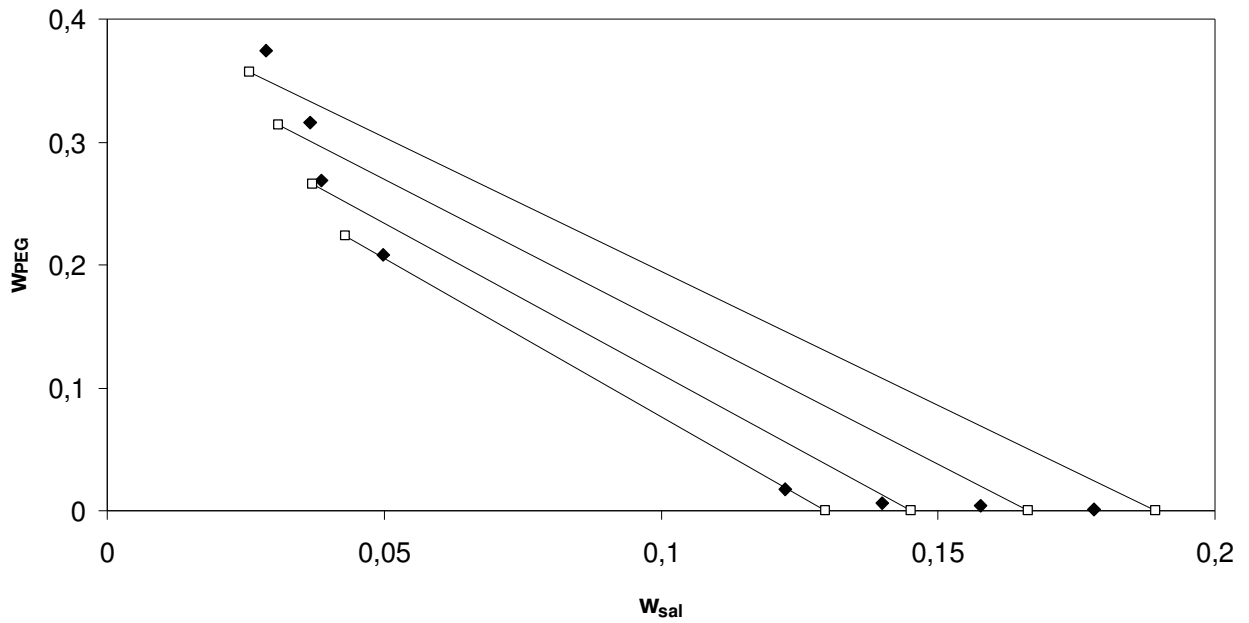


Figura 62. Correlação do modelo de Pitzer com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 20000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

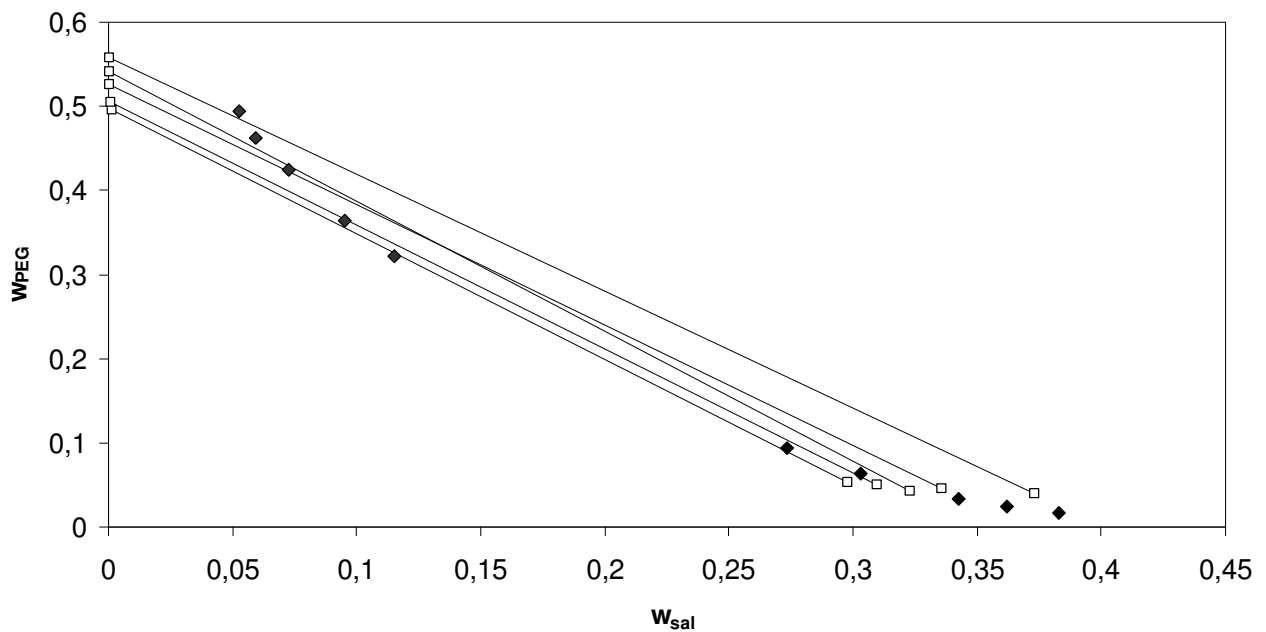


Figura 63. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 300 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

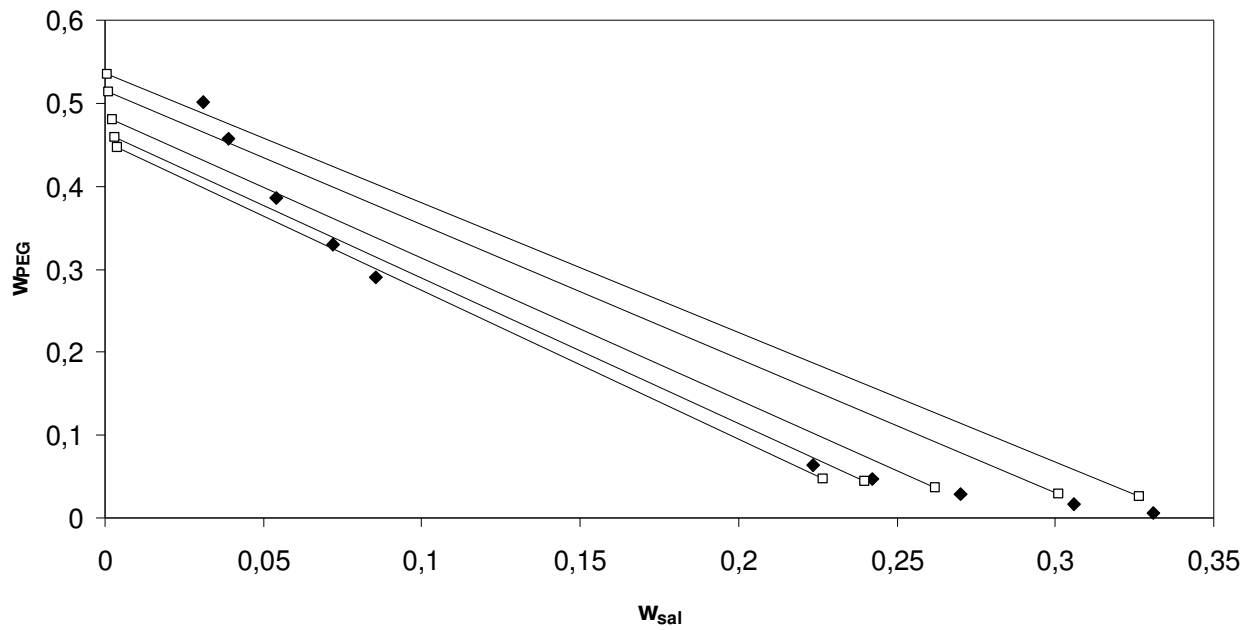


Figura 64. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 600 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

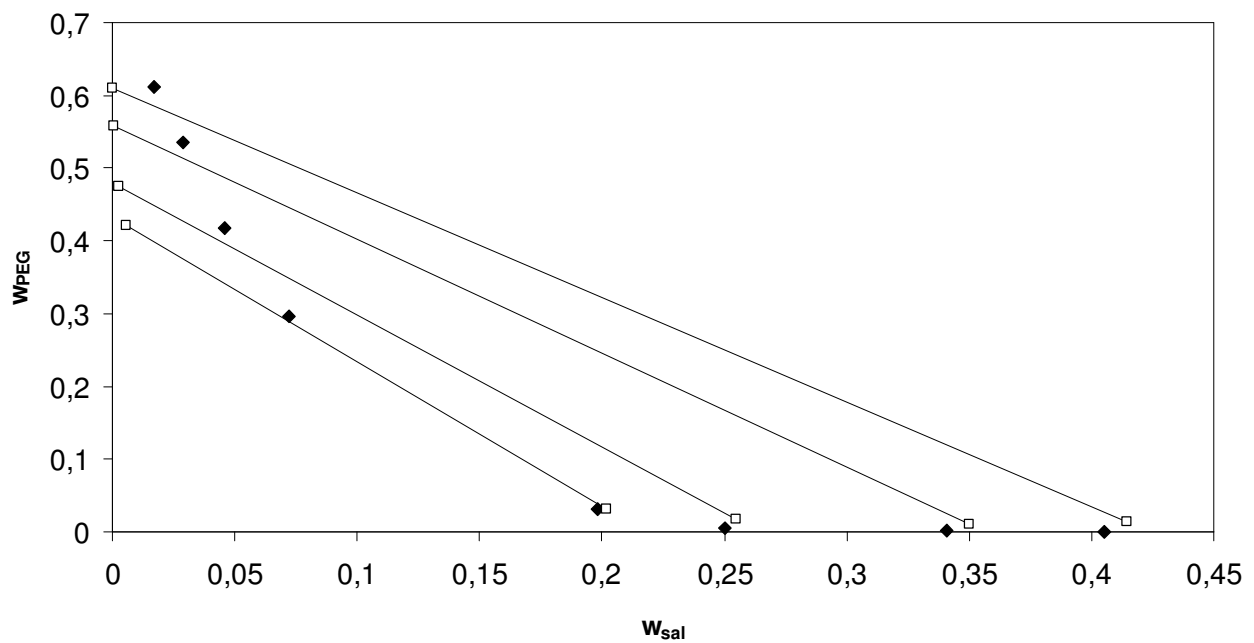


Figura 65. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 1000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

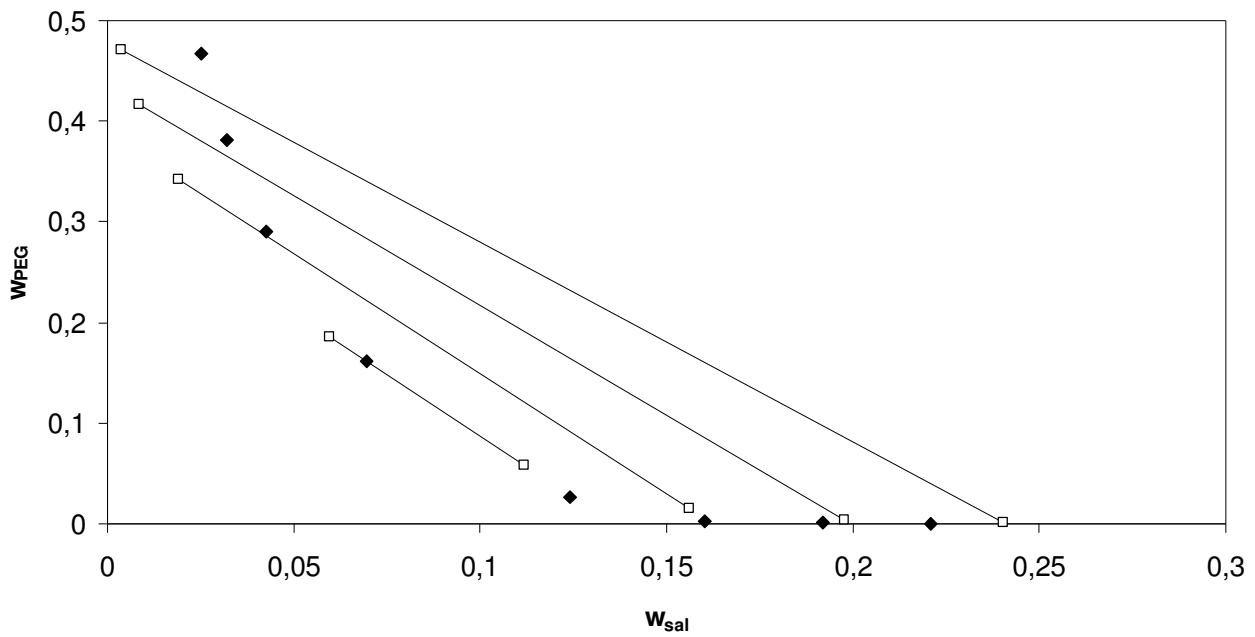


Figura 66. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 6000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

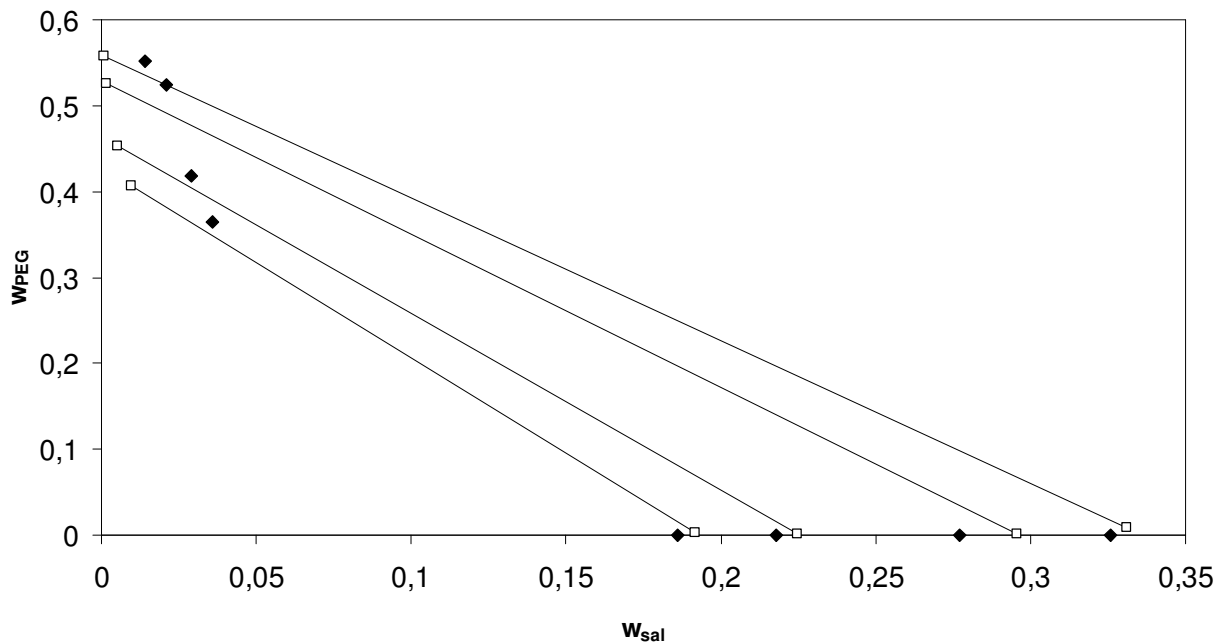


Figura 67. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 8000 a 298,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

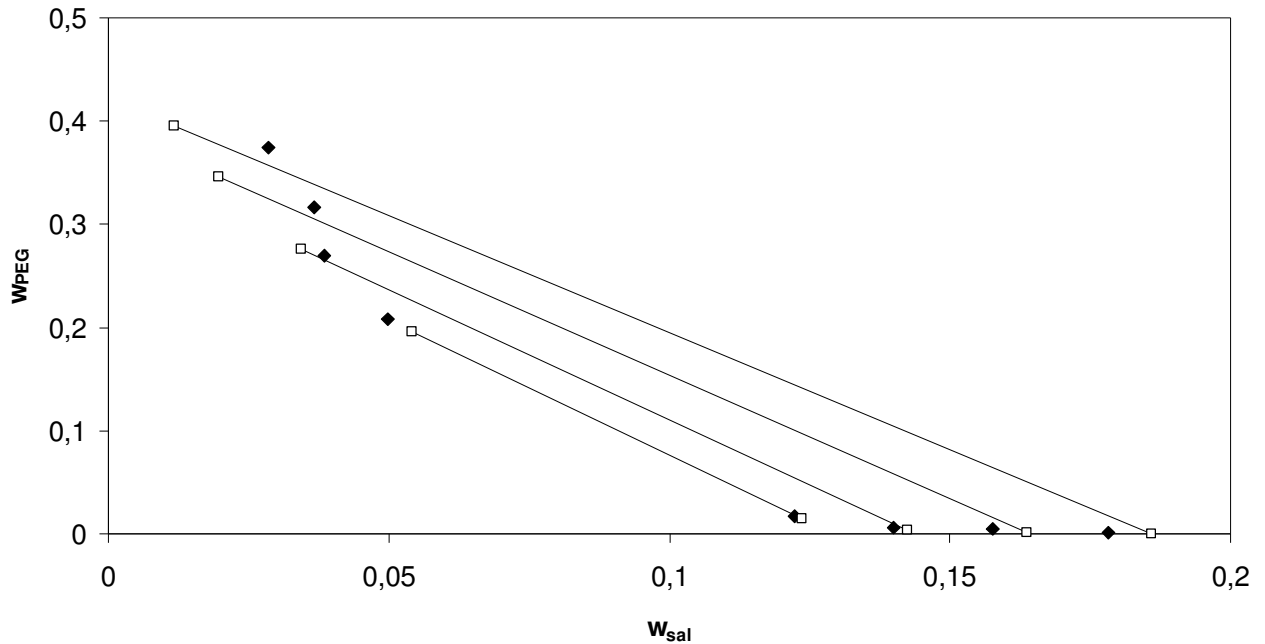


Figura 68. Correlação do modelo modificado com parâmetro λ_{sp} livre para o equilíbrio de fases do sistema composto por sulfato de amônio + PEG 20000 a 296,15 K. Linhas contínuas – linhas de amarração; pontos preenchidos – pontos experimentais (Zaslavsky, 1995); pontos sem preenchimento – predição do modelo.

Verifica-se que com o aumento no tamanho da cadeia do polímero, os dados experimentais aproximam-se mais dos eixos coordenados: passa a existir, de maneira geral, uma maior segregação entre os componentes, e principalmente a concentração polimérica na fase salina reduz a valores muito baixos, enquanto sempre existe uma concentração mínima de sal na fase polimérica. Em virtude do comportamento descrito anteriormente, o modelo modificado tem um desempenho melhor para sistemas cuja cadeia polimérica seja maior, quando se compara aos pequenos tamanhos de cadeia. Nesse caso, a alta segregação calculada somente pelo termo de longo alcance (que, é necessário lembrar, prevê por si mesmo a separação de fases) faz com que a correlação da fase polimérica seja completamente inadequada para tamanhos menores de cadeia, e somente melhora para tamanhos maiores (por volta de 6000). Nesse caso, a segregação predita pelo termo de longo alcance não consegue ser corrigida pelo termo de curto alcance. Também para o modelo de Pitzer em sua formulação original a correlação é mais adequada para tamanhos maiores de cadeia, e a segregação calculada é geralmente maior do que aquela experimentalmente observada; entretanto, esse efeito não é tão considerável quanto para o modelo modificado.

6. Conclusões

Foi proposto um modelo de energia de Gibbs excedente, baseado no modelo de Pitzer para eletrólitos fortes, para a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros neutros. O modelo proposto inclui o polímero como co-solvente no cálculo da constante dielétrica e da densidade do meio, modificando deste modo o cálculo da energia livre de Gibbs (e portanto da atividade), especificamente do termo relativo às interações de longo alcance.

Com base nos resultados obtidos, considerando o desempenho dos modelos testados na correlação do equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros neutros, pode-se concluir que:

- A introdução das propriedades do polímero no cálculo da constante dielétrica e da densidade dos sistemas não causou melhora significativa no cálculo do equilíbrio de fases. Em alguns aspectos nota-se um melhor desempenho do modelo modificado, por exemplo, na maior semelhança das inclinações das linhas de amarração considerando as composições experimentais e calculadas.
- A inclusão de parâmetros ternários aumentou a capacidade de correlação de ambos os modelos. Entretanto, essa melhora é em geral pouco sensível a qual o parâmetro utilizado (Λ_{spp} e Λ_{ssp}) na modelagem, o que significa que essa melhora é, sobretudo devida ao aumento da flexibilidade dos modelos devido à inclusão de um novo parâmetro, e não à introdução efetiva de um parâmetro que realmente leve em conta características do sistema.
- A predição de ambos os modelos para a fase polimérica não é satisfatória, e é pior para o modelo modificado.
- A desconsideração de reações parciais de dissociação em sais oriundos de bases ou ácidos fracos pode resultar em desempenho insatisfatório, tanto para o modelo original quanto para o modelo modificado. Nesses casos, mesmo que o equilíbrio químico entre as diversas espécies não seja efetivamente calculado, a consideração de equilíbrios totalmente deslocados por si é suficiente para melhorar a capacidade de correlação dos modelos.

- Sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros de pequeno tamanho de cadeia de maneira geral foram de difícil correlação, sendo que o modelo de Pitzer em sua formulação original resulta nesses casos em uma melhor correlação: o modelo modificado prevê uma segregação maior entre os constituintes (polímero e sal).
- A dependência investigada do parâmetro de interação com o tamanho da cadeia polimérica mostrou bons resultados para ambos os modelos. Esse fato é coerente com a hipótese de que as interações ocorrem entre segmentos de moléculas poliméricas.
- Investigação específica sobre o termo de longo alcance foi conduzida para verificar a razão do comportamento dos modelos em face da alteração realizada no cálculo da constante dielétrica, por meio da análise da atividade da água considerando-se somente o termo de longo alcance. De maneira geral, observou-se que o termo original de Debye-Hückel modificado superestima a contribuição de interações de longo alcance. Esse fato pode estar relacionado à correlação inadequada do cálculo da composição da fase polimérica. Entretanto, em alguns casos até mesmo o termo original de Debye-Hückel torna-se inadequado.

Como conclusão geral, embora a inclusão do polímero como solvente no cálculo do equilíbrio líquido-líquido tenha se mostrado em alguns pontos promissora, tal como está o modelo ainda precisa ser melhorado, a fim de que permita uma futura extensão para a efetiva modelagem de processos de purificação de bioprodutos em que esses sistemas estejam presentes. Mesmo o modelo original de Debye-Hückel, em alguns casos, também se mostra inadequado.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar o estudo da modelagem do equilíbrio líquido-líquido a partir de alterações no cálculo das contribuições do termo de longo alcance utilizando as demais relações elaboradas por Pitzer (1973), ou até mesmo sugerir novas equações desde que as mesmas atendam às restrições da regra limite de Debye-Hückel. No caso de sais oriundos de bases fracas ou ácidos fracos, a introdução do cálculo de proporção entre as diversas espécies, usando o próprio modelo como base, pode ser interessante.

Referências bibliográficas

- Anderko, A., Wang, P., Rafal, M., *Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes*, *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 123-142, 2002.
- Arrhenius, S., *physic. Chem.* 1, 631, 1887.
- Blazquez, G., Camacho, F., Calero, M., Alarcon, F. -J., *Interaction probabilities in a four components aqueous two-phase system: polymer + salt + protein*, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4451-4456, 2001.
- Bora, M. M., Borthakur, S., Rao, P. C., Dutta, N. N., *Aqueous two-phase partitioning of cephalosporin antibiotics: effect of solute chemical nature*, *Sep. Purif. Technol.*, 45, 153-156, 2005.
- Cabezas Jr, H., *Theory of phase formation in aqueous two-phase systems*, *J. Chromatogr. B.*, 680, 3-30, 1996.
- Cavalcanti, M. T. H., Porto, T. S., Neto, B. D., Lima Filho, J. L., Porto, A. L. F., Pessoa Jr., A., *Aqueous two-phase systems extraction of α -toxine from Clostridium perfringens type A*, *J. Chromatogr. B.*, 833, 135-140, 2006.
- Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F., Evans, L. B., *Extension and application of the Pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes*, *AIChE J.*, 25, 820-831, 1979.
- Chen, C. C., Evans, L. B., *A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems*, *AIChE J.*, 32, 444-454, 1986.
- Chen, C. C., Evans, L. B., *Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems*, *AIChE J.*, 32, 1655-1664, 1986.
- Clonis, Y. D., *Affinity chromatography matures as bioinformatic and combinatorial tools develop*, *J. Chromatogr. A.*, 1101, 1-24, 2006.
- da Silva, L. H. M., da Silva, M. C. H., Aquino, R. A. N., Francisco, K. R., Cardoso, M. V. C., Minim, L. A., Coimbra, J. S. R., *Nitropusside- PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfats salts.*, *J. Phys. Chem.*, 110 (46), 23540-23546, 2006.
- Debye, P., Huckel, E., *On the theory of electrolytes II*, *Phys. Z.*, (24), 305-325, 1923.

- Edahiro, J. -I., Yamada, M., Seike, S., Kakigi, Y., Miyanaga, K., Nakamura, M., Kanamori, T., Seki, M., *Separation of cultured strawberry cells producing anthocyanins in aqueous two-phase system*, *J. Biosci. Bioeng.*, 100, 449-454, 2005.
- Fowler, R. H., and Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Chap. 9, 1949.
- Gonzalez-Tello, P., Camacho, F., Blazquez, G., Alarcon, F.J., *Liquid-liquid equilibrium in the system poly(ethylene glycol) + MgSO₄ + H₂O at 298 K*, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1333-1336, 1996
- Graber, T. A., Taboada, M. E., Carton, A., Bolado, S., *Liquid-liquid equilibrium of the poly(ethylene glycol) + sodium nitrate + water system at 298.15 K*, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 182-184, 2000.
- Großmann, C., Maurer, G., *On the calculation of phase equilibria in aqueous two-phase systems containing ionic solutes*, *Fluid Phase Equilibria*, 106, 17-25, 1995.
- Großmann, C., Tintinger, R. Zhu, J., Maurer, G., *Aqueous two-phase systems of poly(ethylene glycol) and dextran – experimental results and modeling of thermodynamic properties*, *Fluid Phase Equilibria*, 106, 111-138, 1995a.
- Großmann, C., Tintinger, R. Zhu, J., Maurer, G., *Aqueous two-phase systems of poly(ethylene glycol) and di-potassium hydrogen phosphate with and without partitioning biomolecules – experimental results and modeling thermodynamics properties*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, 700-712, 1995b.
- Guggenheim, E. A., *Phil. Mag.*, 19, 588, 1926.
- Guggenheim, E. A., Turgeon, T. C., *Specific interaction of ions*, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 747-761, 1955.
- Haghtalab, A., Mokhtarani, B., *The new experimental data and a new thermodynamic model based on group contribution for correlation liquid-liquid equilibria in aqueous two-phase systems of PEG and (K₂HPO₄ or Na₂SO₄)*, *Fluid Phase Equilibria*, 215, 151-161, 2004.
- Haraguchi, L. H., Mohamed, R. S., Loh, W., Pessôa Filho, P. A., *Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate*, *Fluid Phase Equilibria*, 215, 1-15, 2004.

- Hatti-Kaul, R., *Aqueous two-phase systems: A general overview*, *Applied Biochemistry and Biotechnology – Part B Molecular Biotechnology*, 19, 269-277, 2001.
- Ho-Gutierrez, I.V., Cheluget, E.L., Vera, J.H., Weber, M.E., *Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) with Na₂SO₄ or NaCl*, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 245-248, 1994.
- Klomkiao, S., Benjakul, S., Visessanguan, W., Simpson, B.K., Kishimura, H., *Partitioning and recovery of proteinase from tuna spleen by aqueous two-phase systems*, *Process Biochem.*, 40, 3061-3067, 2005.
- Lei, X., Diamond, A.D., Hsu, J.T., *Equilibrium phase behavior of the poly(ethylene glycol)/potassium phosphate/water two-phase system at 4 °C*, *J. Chem. Eng. Data*, 35, 420-423, 1990.
- Li, M., Zhu, Z.Q., Wu, Y.T., Lin, D.Q., *Measurement of phase diagrams for new aqueous two-phase systems and prediction by a generalized multicomponent osmotic virial equation*, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 2755-2767, 1998.
- Lima, A.S., Alegre, R.M., Meirelles, A.J.A., *Partitioning of pectinolytic enzymes in poly(ethylene glycol)/potassium phosphate aqueous two-phase systems*, *Carbohydr. Polym.*, 50, p. 63-68, 2002.
- Madeira, P. P., Xu, X., Teixeira, J. A., Macedo, E. A., *Prediction of protein partition in polymer/salt aqueous two-phase systems using the modified Wilson model*, *Biochem. Eng. J.*, 24, 147-155, 2005.
- Manzurola, E., Apelblat, A., *Vapour pressure of water over saturated solutions of tartaric acid, sodium hydrogen tartrate, sodium tartrate, potassium tartrate, calcium tartrate, barium tartrate, citric acid, disodium hydrogen citrate, sodium citrate, and potassium citrate at temperatures from 277 K to 317 K*, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, 251-260, 2003.
- McMillan, W. G., Mayer, J. E., *The statistical thermodynamics of multicomponent systems*, *J. Chem. Phys.*, 13(7), 276-305, 1945.
- Mishima, K., Nakatani, K., Nomiyama, T., Matsuyama, K., Nagatani, M., Nishikawa, H., *Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and dipotassium hydrogen-phosphate*, *Fluid Phase Equilibria.*, 107, 269-276, 1995.

- Murugesan, T., Perumalsamy, M., *Liquid-liquid equilibria of poly(ethylene glycol) 2000 + sodium citrate + water at (25, 30, 35, 40 and 45) °C*, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1392-1395, 2005.
- Pitzer, K. S., *Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations*, *J. Phys. Chem.*, 77, 268-277, 1973.
- Pitzer, K. S., Mayorga, G., *Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalents*, *J. Phys. Chem.*, 77, 2300-2308, 1973.
- Pitzer, K. S., *Electrolytes. From dilute solutions to fused salts*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2902-2906, 1980.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, 1986.
- Prausnitz, J. M., Anderson T., Grens, E., Eckert, C., Hsieh, R., O'Connell, J. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, 1980.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing (Fourtran version)*, Cambridge University Press, 1990.
- Reh, G., Nerli, B., Pico, G., *Isolation of alpha-1-antitrypsin from human plasma by partitioning in aqueous biphasic systems of polyethyleneglycol-phosphate*, *J. Chromatogr. B*, 780, p. 389-396, 2002
- Renon, H., Prausnitz, J. M., *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*, *AIChE J.*, 14, 135-144, 1968.
- Sadeghi, R., *Measurement and correlation of phase equilibria for several PVP + salts aqueous two-phase systems at 303.15 K*, *Fluid Phase Equilibria*, 237, 40-47, 2005.
- Sadeghi, R., Ziamajidi, F., *Vapor-liquid equilibria of binary tri-potassium citrate + water and ternary polypropylene oxide 400 + tri potassium citrate + water systems from isopiestic measurements over a range of temperatures*, *Fluid Phase Equilibria*, 255, 46-54, 2007.
- Salabat, A., *The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions*, *Fluid Phase Equilibria*, 187-188, 489-498, 2001.

- Salabat, A., *Prediction of liquid-liquid phase diagrams of aqueous salt + PEG systems using a thermodynamic model*, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 30, 296-300, 2006.
- Sandler, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John & Sons, 1989.
- Sandler, S. I., *Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, 1994.
- Schunk, A., Maurer, G., *Activity of water in aqueous solutions of sodium citrate and in aqueous solutions of (An inorganic salt and citric acid) at 298.15 K*, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 944-949, 2004.
- Se, R.A., Aznar, M., J., *Liquid-liquid equilibrium of the aqueous two-phase system water + PEG4000 + potassium phosphate at four temperatures: Experimental determination and thermodynamic modeling*, *Chem. Eng. Data*, 47, pp. 1401-1405, 2002.
- Sebastiao, M.J., Cabral, J.M.S., Aires-Barros, M.R., *Fusarium solani pisi recombinant cutinase partitioning in PEG/potassium phosphate aqueous two-phase systems*, *Biotechnol. Tech.*, 7, p. 631-634, 1993.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, The MacGraw-Hill Companies, 1996.
- Snyder, S. M., Cole, K. D., Sziag, D. C., *Phase compositions, and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25 °C*, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 268-274, 1992.
- Tester, J. W., Modell, M., *Thermodynamics and its applications*, Prentice-Hall, 1997.
- Tubío, G., Pellegrini, L., Nerli, B.B., Picó, G.A., *Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) of different molecular weight and sodium citrate*, *J. Chem. Eng. Data*, 51 (1), Pages 209-212, 2006.
- Vogel, A. I., *Análise Química Quantitativa*, LTC Editora S. A., 1992.
- Yigui, L., *Recent advances in study on thermodynamic models for real systems including electrolytes*, *Tsinghua Science and Technology*, 11(2), 181-187, 2006.
- Wang, P., Anderko, A., Young, R. D., *A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems*, *Fluid Phase Equilibria*, 203, 141-176, 2002.
- Wilson, G. M., *Vapor-liquid equilibrium. IX. A new expression for the excess free energy of mixing*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130, 1964.

- Wongmongkol, N., Prichanont, S., *Partition of alkaline protease in aqueous two-phase systems of polyethylene glycol 1000 and potassium phosphate*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23 (1), 71-76, 2006.
- Wu, Y.-T., Lin, D.-Q., Zhu, Z.-Q., Mei, L.-H., *Prediction of liquid-liquid of polymer-salt aqueous two-phase systems by a modified Pitzer's virial equation*, *Fluid Phase Equilibria*, 124, 67-79, 1996.
- Xu, X., Madeira, P. P., Macedo, E. A., *Representation of liquid-liquid equilibria for polymer-salt aqueous two-phase systems*, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 1153-1159, 2004.
- Zafarani-Moattar, M.T., Hamidi, A.A., *Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase poly(ethylene glycol)-potassium citrate system*, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 262-265, 2003.
- Zafarani-Moattar, M. T., Sadeghi, R., Hamidi, A. A., *Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing polyethylene glycol and sodium citrate: experiment and correlation*, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 149-155, 2004.
- Zafarani-Moattar, M. T., Sadeghi, R., *Effect of temperature on the phase equilibrium of aqueous two-phase systems containig polyvinylpyrrolidone and disodium hydrogen phosphate or trisodium phosphate*, *Fluid Phase Equilibria*, 238, 129-135, 2005.
- Zaslavsky, B.Y., *Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications*, Marcel Dekker, 1995.
- Zemaitis, J. F., Clark, D. M., Rafal, M., Scrivner, N. C., *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: theory & application*, Wiley-AIChE, 1986.
- Zuo, J. Y., Zhang, D., Fürst, W., *Predicting LLE in mixed-solvent electrolyte systems by an electrolyte EOS*, *AIChE J.*, 46 (11), 2318-2329, 2000.

Apêndice A

Tabela 2. Parâmetros binários obtidos para o modelo original de Pitzer em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.

Sal	PEG	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero}}$	Desvio absoluto	Desvio médio da fase polimérica	Desvio médio da fase salina
K ₂ HPO ₄	3350	288,15	11,77395	0,002594	0,009784	0,003848
K ₂ HPO ₄	3350	308,15	14,70092	0,003789	0,011477	0,007063
K ₂ HPO ₄	3350	318,15	17,53295	0,004333	0,011662	0,008490
K ₂ HPO ₄	4000	288,15	12,40967	0,015746	0,011930	0,011271
K ₂ HPO ₄	4000	293,15	11,92627	0,070319	0,022801	0,015431
K ₂ HPO ₄	4000	303,15	12,59808	0,012421	0,010387	0,008962
K ₃ PO ₄	400	277,15	1,39073	0,020307	0,025150	0,026867
K ₃ PO ₄	600	277,15	2,16545	0,004029	0,011529	0,0112467
K ₃ PO ₄	1000	277,15	3,55649	0,005929	0,015250	0,012528
K ₃ PO ₄	1500	277,15	5,45924	0,004428	0,012665	0,011378
K ₃ PO ₄	3400	277,15	12,90527	0,002061	0,007615	0,008941
K ₃ PO ₄	8000	277,15	30,65515	0,004561	0,011109	0,013414
K ₃ PO ₄	20000	277,15	80,00684	0,002556	0,006741	0,011105
NH ₄ (SO ₄) ₂	300	296,15	0,776234	0,008930	0,013802	0,015745
NH ₄ (SO ₄) ₂	600	296,15	1,476600	0,066254	0,020536	0,038588
NH ₄ (SO ₄) ₂	1000	298,15	2,795632	0,006287	0,015541	0,012866
NH ₄ (SO ₄) ₂	6000	296,15	17,28824	0,008159	0,017259	0,010944
NH ₄ (SO ₄) ₂	8000	298,15	25,66698	0,004197	0,012531	0,009197
NH ₄ (SO ₄) ₂	20000	296,15	60,16523	0,002080	0,008106	0,007202
NaCl	8000	333	10,66859	0,052492	0,040534	0,014058
Na ₂ SO ₄	1000	301	3,55894	0,010004	0,021638	0,020758
Na ₂ SO ₄	3350	301	10,67439	0,075952	0,056717	0,022878
Na ₂ SO ₄	3350	301	10,838959	0,007217	0,006123	0,010122

Sal	PEG	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polimero}}$	Desvio absoluto	Desvio médio da fase polimérica	Desvio médio da fase salina
Na ₂ SO ₄	8000	301	29,83283	0,012754	0,015119	0,011030
Na ₂ SO ₄	1000	298,15	3,688782	0,009218	0,012217	0,015421
Na ₂ SO ₄	3350	298,15	10,85474	0,005878	0,014193	0,010762
Na ₂ SO ₄	8000	298,15	24,39551	0,005427	0,013811	0,009727
MgSO ₄	1000	298,15	2,202133	0,011695	0,020161	0,018469
MgSO ₄	3350	298,15	6,291992	0,010782	0,013599	0,023396
MgSO ₄	8000	298,15	16,89148	0,00756	0,013784	0,013752
Na ₂ CO ₃	1000	298,15	3,763947	0,008005	0,018892	0,006691
Na ₂ CO ₃	3350	298,15	10,91599	0,003207	0,011381	0,012689
Na ₂ CO ₃	8000	298,15	32,53547	0,002263	0,010444	0,006081
NaNO ₃	4000	298,15	3,28605	0,081212	0,048482	0,032579
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2000	298,15	7,30680	0,003191	0,010991	0,009347
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2000	308,15	7,74363	0,002744	0,006924	0,010267
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2000	318,15	9,55421	0,008388	0,008349	0,017986
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	298,15	22,14259	0,001173	0,004891	0,006687
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	308,15	23,38983	0,002962	0,007047	0,011578
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	318,15	25,83743	0,004330	0,010543	0,013258
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	298,15	35,971647	0,000952	0,005254	0,003531
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	308,15	35,863391	0,007008	0,003526	0,003082
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	318,15	34,050977	0,001143	0,005022	0,002295

Tabela 3. Parâmetros binários obtidos para o modelo de Pitzer modificado em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.

Sal	PEG	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero}}$	Desvio absoluto	Desvio médio da fase polimérica	Desvio médio da fase salina
K ₂ HPO ₄	3350	288,15	20,88740	0,002647	0,006861	0,008252
K ₂ HPO ₄	3350	308,15	22,17881	0,002475	0,008750	0,006527
K ₂ HPO ₄	3350	318,15	23,663086	0,003594	0,010123	0,008277
K ₂ HPO ₄	4000	288,15	25,81836	0,017636	0,021648	0,014009
K ₂ HPO ₄	4000	293,15	33,58203	0,0475044	0,039501	0,020782
K ₂ HPO ₄	4000	303,15	24,46301	0,0071090	0,016295	0,007807
K ₃ PO ₄	400	277,15	3,155441	0,1181676	0,083341	0,037726
K ₃ PO ₄	600	277,15	4,584663	0,0585142	0,053646	0,031161
K ₃ PO ₄	1000	277,15	7,408386	0,0507428	0,046868	0,034350
K ₃ PO ₄	1500	277,15	11,032257	0,0255846	0,029776	0,023876
K ₃ PO ₄	3400	277,15	24,848026	0,0062402	0,013651	0,012493
K ₃ PO ₄	8000	277,15	57,620068	0,0063225	0,015978	0,012569
K ₃ PO ₄	20000	277,15	145,54175	0,0033818	0,010260	0,011034
NH ₄ (SO ₄) ₂	300	296,15	2,06071	0,115445	0,074719	0,014066
NH ₄ (SO ₄) ₂	600	296,15	3,89211	0,083660	0,008459	0,062587
NH ₄ (SO ₄) ₂	1000	298,15	6,36072	0,032510	0,038371	0,010172
NH ₄ (SO ₄) ₂	6000	296,15	35,41244	0,010412	0,022215	0,012264
NH ₄ (SO ₄) ₂	8000	298,15	47,04800	0,006911	0,018359	0,008121
NH ₄ (SO ₄) ₂	20000	296,15	116,38021	0,002564	0,011637	0,003157
NaCl	8000	333	20,77778	0,021440	0,027086	0,007117
Na ₂ SO ₄	1000	301	6,17031	0,008199	0,021229	0,016151
Na ₂ SO ₄	3350	301	19,81247	0,082772	0,059227	0,022938

Sal	PEG	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polimero}}$	Desvio absoluto	Desvio médio da fase polimérica	Desvio médio da fase salina
Na ₂ SO ₄	3350	301	19,99686	0,004685	0,007968	0,005030
Na ₂ SO ₄	8000	301	48,68922	0,008080	0,012130	0,012672
Na ₂ SO ₄	1000	298,15	6,15779	0,004908	0,011935	0,008512
Na ₂ SO ₄	3350	298,15	19,65342	0,003681	0,011114	0,010061
Na ₂ SO ₄	8000	298,15	45,75496	0,002188	0,008789	0,007398
MgSO ₄	1000	298,15	7,10446	0,013737	0,022913	0,019905
MgSO ₄	3350	298,15	21,77831	0,019768	0,032795	0,011493
MgSO ₄	8000	298,15	53,28531	0,021883	0,028748	0,010839
Na ₂ CO ₃	1000	298,15	5,09045	0,005208	0,012863	0,008266
Na ₂ CO ₃	3350	298,15	15,17615	0,003011	0,011251	0,012208
Na ₂ CO ₃	8000	298,15	41,44958	0,003374	0,013604	0,006186
NaNO ₃	4000	298,15	8,92893	0,035981	0,028388	0,026302
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2000	298,15	22,56618	0,117777	0,089677	0,017637
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2000	308,15	22,59755	0,088591	0,067317	0,016189
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	2000	318,15	22,74697	0,021812	0,030745	0,010121
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	298,15	66,80187	0,104187	0,075290	0,007902
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	308,15	66,65391	0,050938	0,059648	0,010373
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	318,15	67,46316	0,030804	0,042879	0,025725
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	298,15	70,68129	0,001993	0,006552	0,002231
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	308,15	70,87594	0,020595	0,028238	0,010081
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6000	318,15	73,45041	0,072361	0,045638	0,005032

Tabela 4. Valores dos intervalos das inclinações das linhas de amarração obtidos para os modelos de Pitzer original e Pitzer modificado.

Sistema	Índice superior dados experimentais	Índice inferior dados experimentais	Índice superior do modelo original	Índice inferior do modelo original	Índice superior do modelo modificado	Índice inferior do modelo modificado
K ₂ HPO ₄ + PEG 3350	-0,36507	-0,44458	-0,41607	-0,46803	-0,40027	-0,45042
K ₂ HPO ₄ + PEG 3350	-0,32894	-0,36585	-0,37781	-0,45020	-0,37764	-0,44304
K ₂ HPO ₄ + PEG 3350	-0,29368	-0,34782	-0,36132	-0,44252	-0,36394	-0,43885
K ₂ HPO ₄ + PEG 4000	-0,54449	-0,68129	-0,44432	-0,63042	-0,42140	-0,60458
K ₂ HPO ₄ + PEG 4000	-0,60260	-0,73431	-0,45152	-0,68679	-0,41882	-0,66395
K ₂ HPO ₄ + PEG 4000	-0,50960	-0,56846	-0,46501	-0,59488	-0,45354	-0,57150
K ₃ PO ₄ + PEG 400	-0,95134	-0,95719	-0,85901	-0,88160	-0,64856	-0,70655
K ₃ PO ₄ + PEG 600	-0,73977	-0,79464	-0,64812	-0,68602	-0,62048	-0,66002
K ₃ PO ₄ + PEG 1000	-0,68003	-0,75705	-0,58880	-0,63802	-0,53643	-0,59416
K ₃ PO ₄ + PEG 1500	-0,63429	-0,71010	-0,53450	-0,59206	-0,49512	-0,55572
K ₃ PO ₄ + PEG 3400	-0,51931	-0,58184	-0,45382	-0,48790	-0,43109	-0,46689
K ₃ PO ₄ + PEG 8000	-0,49975	-0,58050	-0,42287	-0,47084	-0,41158	-0,45843
K ₃ PO ₄ + PEG 20000	-0,42912	-0,50019	-0,37545	-0,41871	-0,36644	-0,40867
NH ₄ (SO ₄) ₂ + PEG 300	-0,69066	-0,69072	-0,71948	-0,74862	-0,66992	-0,71985
NH ₄ (SO ₄) ₂ + PEG 600	-0,60632	-0,60650	-0,59939	-0,66004	-0,55829	-0,64139
NH ₄ (SO ₄) ₂ + PEG 1000	-0,47547	-0,63399	-0,56131	-0,70405	-0,50281	-0,69409

Sistema	Índice superior dados experimentais	Índice inferior dados experimentais	Índice superior do modelo original	Índice inferior do modelo original	Índice superior do modelo modificado	Índice inferior do modelo modificado
NH ₄ (SO ₄) ₂ + PEG 6000	-0,40578i	-0,41878	-0,41555	-0,52857	-0,40907	-0,50386
NH ₄ (SO ₄) ₂ + PEG 8000	-0,41209	-0,56522	-0,46561	-0,60966	-0,45021	-0,60058
NH ₄ (SO ₄) ₂ + PEG 20000	-0,38037	-0,40064	-0,38698	-0,45803	-0,38201	-0,44006
NaCl + PEG 8000	-0,30601	-0,34800	-0,37812	-0,45849	-0,35803	-0,43600
Na ₂ SO ₄ + PEG 1000	-0,41680	-0,47994	-0,49415	-0,57703	-0,46142	-0,55139
Na ₂ SO ₄ + PEG 3350	-0,20640	-1,0054	-0,42841	-0,44059	-0,41094	-0,42520
Na ₂ SO ₄ + PEG 3350	-0,37037	-0,50792	-0,38056	-0,53838	-0,36625	-0,55759
Na ₂ SO ₄ + PEG 8000	-0,28826	-0,36464	-0,30899	-0,47428	-0,31216	-0,46176
Na ₂ SO ₄ + PEG 1000	-0,42990	-0,48410	-0,49025	-0,56295	-0,46384	-0,54105
Na ₂ SO ₄ + PEG 3350	-0,32286	-0,44866	-0,40744	-0,53499	-0,39972	-0,51583
Na ₂ SO ₄ + PEG 8000	-0,32286	-0,44866	-0,39449	-0,52795	-0,39432	-0,50900
MgSO ₄ + PEG 1000	-0,37430	-0,40740	-0,52000	-0,52782	-0,49330	-0,51783
MgSO ₄ + PEG 3350	-0,42666	-0,44174	-0,47057	-0,48896	-0,42684	-0,49243
MgSO ₄ + PEG 8000	-0,40540	-0,40654	-0,44622	-0,47479	-0,41070	-0,46006
Na ₂ CO ₃ + PEG 1000	-0,38181	-0,41747	-0,31138	-0,37796	-0,30216	-0,37022
Na ₂ CO ₃ + PEG 3350	-0,26975	-0,34489	-0,33794	-0,41322	-0,33604	-0,40978
Na ₂ CO ₃ + PEG 8000	-0,24852	-0,37735	-0,22081	-0,33551	-0,21958	-0,33243

Sistema	Índice superior dados experimentais	Índice inferior dados experimentais	Índice superior do modelo original	Índice inferior do modelo original	Índice superior do modelo modificado	Índice inferior do modelo modificado
NaNO ₃ + PEG 4000	-0,50362	-0,59822	-0,80944	-0,86444	-0,73714	-0,79794
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 2000	-0,60698	-0,66138	-0,54740	-0,57945	-0,49155	-0,55165
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 2000	-0,49125	-0,59761	-0,52826	-0,57058	-0,46303	-0,54302
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 2000	-0,45514	-0,51144	-0,50570	-0,54729	-0,46020	-0,52546
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 6000	-0,45735	-0,56801	-0,50021	-0,56385	-0,43930	-0,53848
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 6000	-0,43698	-0,53807	-0,49818	-0,55301	-0,44590	-0,52967
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 6000	-0,37162	-0,51981	-0,47462	-0,55611	-0,42634	-0,54085
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 6000	-0,40753	-0,54996	-0,42662	-0,53367	-0,42038	-0,51887
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 6000	-0,35437	-0,47893	-0,40110	-0,48850	-0,38247	-0,46881
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + PEG 6000	-0,40531	-0,45941	-0,38566	-0,44641	-0,35829	-0,43619

Tabela 5. Alguns valores dos parâmetros ternários $\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$ obtidos para o modelo original de Pitzer em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	0,14916	0,01188
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	298,15	-0,11274	0,03550
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	-0,19489	0,01287
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	0,95850	0,00561
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 2000	308,15	-0,56407	0,00169
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	-0,56503	0,00095
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 6000	298,15	-2,41656	0,00745
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	9,28708	0,00127
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	24,15820	0,00239

Tabela 6. Alguns valores dos parâmetros ternários $\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$ obtidos para o modelo de Pitzer modificado em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	0,32602	0,01379
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	298,15	0,17746	0,00689
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	0,28027	0,00513
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	1,35600	0,00614
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 2000	308,15	3,59832	0,01108
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	3,44821	0,01382
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 6000	298,15	9,94625	0,00228
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	9,77256	0,00131
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	23,89893	0,00267

Tabela 7. Alguns valores dos parâmetros ternários $\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$ obtidos para o modelo original de Pitzer em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	0,00000	0,03782
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	298,15	-0,17398	0,01029
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	-0,12524	0,00709
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	0,00000	0,01431
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 2000	308,15	-1,75830	0,00775
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	8,24216	0,00171
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 6000	298,15	-1,75830	0,00775
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	0,00018	0,00318
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	0,00002	0,00262

Tabela 8. Alguns valores dos parâmetros ternários $\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$ obtidos para o modelo de Pitzer modificado em diferentes tamanhos de cadeias poliméricas.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	99,99988	0,16273
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	298,15	2,99316	0,09884
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	41,37500	0,04246
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	0,00000	0,04763
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 2000	308,15	-3,00753	0,08661
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	-7,62304	0,02275
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 6000	298,15	-53,17621	0,19662
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	0,00001	0,00444
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	-100,00000	0,00305

Tabela 9. Valores dos parâmetros sal-monômero para o modelo original de Pitzer.

Sal	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-monômero}}$	Coefficiente de correlação (R^2)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	296,15	0,1330	0,9988
K_3PO_4	277,15	0,17470	0,9995
Na_2SO_4	298,15	0,1358	0,9968
Na_2SO_4	301	0,1581	0,9882
MgSO_4	298,15	0,0914	0,9953
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	308,15	0,1751	0,9730
Na_2CO_3	298,15	0,1587	0,9911

Tabela 10. Valores dos parâmetros sal-monômero para o modelo de Pitzer modificado.

Sal	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-monômero}}$	Coefficiente de correlação (R^2)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	296,15	0,2567	0,9999
K_3PO_4	277,15	0,3148	1,0000
Na_2SO_4	298,15	0,2529	0,9995
Na_2SO_4	301	0,2662	0,9996
MgSO_4	298,15	0,2923	0,9996
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	308,15	0,4918	0,9998
Na_2CO_3	298,15	0,2677	0,9991

Tabela 11. Valores dos parâmetros sal-sal-monômero para o modelo original de Pitzer.

Sal	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-monômero}}$	Coefficiente de correlação (R^2)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	296,15	-0,01700	0,9863
K_3PO_4	277,15	0,05140	0,9895
Na_2SO_4	298,15	0,01790	0,8903
Na_2SO_4	301	-0,01870	0,7289
MgSO_4	298,15	-0,00720	0,9743
Na_2CO_3	298,15	0,04490	0,8364

Tabela12. Valores dos parâmetros sal-sal-monômero para o modelo de Pitzer modificado.

Sal	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-monômero}}$	Coefficiente de correlação (R^2)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	296,15	0,0083	0,9821
K_3PO_4	277,15	0,0505	0,9642
Na_2SO_4	301	-0,008	0,9537
MgSO_4	298,15	0,0433	0,9746
Na_2CO_3	298,15	0,04830	0,8782

Tabela 13. Valores dos parâmetros sal-monômero-monômero para o modelo original de Pitzer.

Sal	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-monômero-monômero}}$	Coefficiente de correlação (R^2)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	296,15	0,00050	0,9042
K_3PO_4	277,15	0,00000	1,0000
Na_2SO_4	298,15	0,00290	0,9944
Na_2SO_4	301	0,00280	0,8959
MgSO_4	298,15	0,00190	0,9936
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	308,15	-0,00320	0,9594

Tabela 14. Valores dos parâmetros sal-monômero-monômero para o modelo de Pitzer modificado.

Sal	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-monômero-monômero}}$	Coefficiente de correlação (R^2)
(NH ₄) ₂ SO ₄	296,15	0,2567	0,7975
K ₃ PO ₄	277,15	0,3148	0,9988
Na ₂ SO ₄	298,15	0,2529	0,9628
Na ₂ SO ₄	301	0,2662	0,7775
MgSO ₄	298,15	0,2923	0,7616
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	308,15	0,4918	0,9293

Tabela 15. Parâmetros sal-polímero para modelo original de Pitzer através do ajuste pelo número de monômeros.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	1,58818	0,0376011
K ₃ PO ₄	PEG 600	277,15	2,38227	0,0177303
K ₃ PO ₄	PEG 1000	277,15	3,97045	0,0189625
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	5,95568	0,0140996
K ₃ PO ₄	PEG 3400	277,15	13,49955	0,0053655
K ₃ PO ₄	PEG 8000	277,15	31,76364	0,0059199
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	79,40909	0,0026397
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 300	296,15	0,90682	0,05075
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	296,15	1,81364	0,02329
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	3,02273	0,00879
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 6000	296,15	18,13636	0,01014
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	24,18182	0,00467
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 20000	296,15	60,45455	0,00210
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	301	3,59318	0,01002
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	301	12,03716	0,08028
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	301	28,74545	0,01322

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero}}$	Desvio absoluto
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	3,08636	0,01749
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	298,15	10,33932	0,00658
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	24,69091	0,00547
MgSO ₄	PEG 1000	298,15	2,07727	0,01483
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	6,95886	0,01317
MgSO ₄	PEG 8000	298,15	16,61818	0,00760
Na ₂ CO ₃	PEG 1000	298,15	3,60682	0,02284
Na ₂ CO ₃	PEG 3350	298,15	12,08284	0,006627
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	28,85455	0,05502
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 2000	308,15	7,95909	0,02423
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 6000	308,15	23,87727	0,002744

Tabela 16. Parâmetros sal-polímero para modelo de Pitzer modificado através do ajuste pelo número de monômeros.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	2,8618	0,394305
K ₃ PO ₄	PEG 600	277,15	4,2927	0,236958
K ₃ PO ₄	PEG 1000	277,15	7,1545	0,202984
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	10,7318	0,087882
K ₃ PO ₄	PEG 3400	277,15	24,3255	0,059044
K ₃ PO ₄	PEG 8000	277,15	57,2364	0,008038
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	143,0909	0,024248
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 300	296,15	1,7502	0,562563
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	296,15	3,5005	0,530301
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	5,8341	1,121382
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 6000	296,15	35,0045	0,022673
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	46,6727	0,051580

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero}}$	Desvio absoluto
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 20000	296,15	116,6818	0,003239
Na_2SO_4	PEG 1000	301	6,0500	0,011473
Na_2SO_4	PEG 3350	301	20,2675	0,086510
Na_2SO_4	PEG 8000	301	48,4000	0,008349
Na_2SO_4	PEG 1000	298,15	5,7477	0,318102
Na_2SO_4	PEG 3350	298,15	19,2549	0,043825
Na_2SO_4	PEG 8000	298,15	45,9818	0,002574
MgSO_4	PEG 1000	298,15	6,6432	0,041063
MgSO_4	PEG 3350	298,15	22,2547	0,023910
MgSO_4	PEG 8000	298,15	53,1455	0,021927
Na_2CO_3	PEG 1000	298,15	5,0841	0,005239
Na_2CO_3	PEG 3350	298,15	17,0317	0,015741
Na_2CO_3	PEG 8000	298,15	40,6727	0,004438
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	PEG 2000	308,15	22,3545	0,028188
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	PEG 6000	308,15	67,0636	0,051509

Tabela 17. Parâmetros sal-sal-polímero para modelo original de Pitzer através do ajuste pelo número de monômeros.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K_3PO_4	PEG 400	277,15	0,46727	0,03257
K_3PO_4	PEG 600	277,15	0,70091	0,02271
K_3PO_4	PEG 1000	277,15	1,16818	0,01671
K_3PO_4	PEG 1500	277,15	1,75227	0,01436
K_3PO_4	PEG 3400	277,15	3,97182	0,00668
K_3PO_4	PEG 8000	277,15	9,34545	0,00468
K_3PO_4	PEG 20000	277,15	23,36364	0,00243
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 300	296,15	-0,11591	0,33008

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$	Desvio absoluto
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	296,15	-0,23182	0,18080
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	-0,38636	0,17228
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 6000	296,15	-2,31818	0,00887
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	-3,09091	0,02240
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 20000	296,15	-7,72727	0,00098
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	301	0,40682	0,01084
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	301	1,36284	0,02048
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	301	3,25455	0,01405
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	-0,42500	0,03560
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	298,15	-1,42375	0,00657
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	-3,40000	0,00430
MgSO ₄	PEG 1000	298,15	-0,16364	0,06894
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	-0,54818	0,00104
MgSO ₄	PEG 8000	298,15	-1,30909	0,00633
Na ₂ CO ₃	PEG 1000	298,15	1,02045	0,28660
Na ₂ CO ₃	PEG 3350	298,15	3,41852	0,00931
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	8,16364	0,00157

Tabela 18. Parâmetros sal-sal-polímero para modelo de Pitzer modificado através do ajuste pelo número de monômeros.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	0,45909	0,023514
K ₃ PO ₄	PEG 600	277,15	0,68864	0,014364
K ₃ PO ₄	PEG 1000	277,15	1,14773	0,012205
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	1,72159	0,010863
K ₃ PO ₄	PEG 3400	277,15	3,90227	0,005008
K ₃ PO ₄	PEG 8000	277,15	9,18182	0,004906

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-sal-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	22,95455	0,00281
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 300	296,15	0,05659	0,562563
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	296,15	0,11318	0,346466
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	0,18864	0,080667
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 6000	296,15	1,13182	0,002541
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	1,50909	0,00346
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 20000	296,15	3,77273	0,00112
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	301	-0,18182	0,061318
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	301	-0,60909	0,033097
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	301	-1,45455	0,005882
MgSO ₄	PEG 1000	298,15	0,98409	0,053237
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	3,29670	0,014917
MgSO ₄	PEG 8000	298,15	7,87273	0,006840
Na ₂ CO ₃	PEG 1000	298,15	1,09773	0,02883
Na ₂ CO ₃	PEG 3350	298,15	3,67739	0,00937
Na ₂ CO ₃	PEG 8000	298,15	8,78182	0,00161

Tabela 19. Parâmetros sal-polímero-polímero para modelo original de Pitzer através do ajuste pelo número de monômeros.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	6,61157E-09	0,03782
K ₃ PO ₄	PEG 600	277,15	1,4876E-08	0,01798
K ₃ PO ₄	PEG 1000	277,15	4,13223E-08	0,01918
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	9,29752E-08	0,01431
K ₃ PO ₄	PEG 3400	277,15	4,77686E-07	0,00553
K ₃ PO ₄	PEG 8000	277,15	2,64463E-06	0,00600
K ₃ PO ₄	PEG 20000	277,15	1,65289E-05	0,002616

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$	Desvio absoluto
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 300	296,15	0,023243802	0,0574829
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 600	296,15	0,092975207	0,0239358
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	0,258264463	0,0084665
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 6000	296,15	9,297520661	0,0069553
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	16,52892562	0,0044565
(NH ₄) ₂ SO ₄	PEG 20000	296,15	103,3057851	0,0020575
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	301	1,446280992	0,00919
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	301	16,23088843	0,01802
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	301	92,56198347	0,01074
Na ₂ SO ₄	PEG 1000	298,15	1,497933884	0,00850
Na ₂ SO ₄	PEG 3350	298,15	16,81056302	0,00555
Na ₂ SO ₄	PEG 8000	298,15	95,8677686	0,00385
MgSO ₄	PEG 1000	298,15	0,981404959	0,03089
MgSO ₄	PEG 3350	298,15	11,01381715	0,00235
MgSO ₄	PEG 8000	298,15	62,80991736	0,00519
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 2000	308,15	-6,611570248	0,01476
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	PEG 6000	308,15	-59,50413223	0,00378

Tabela 20. Parâmetros sal-polímero-polímero para modelo de Pitzer modificado através do ajuste pelo número de monômeros.

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$	Desvio absoluto
K ₃ PO ₄	PEG 400	277,15	-0,04132231	0,39431
K ₃ PO ₄	PEG 600	277,15	-0,09297521	0,23696
K ₃ PO ₄	PEG 1000	277,15	-0,25826446	0,07520
K ₃ PO ₄	PEG 1500	277,15	-0,58109504	0,04069
K ₃ PO ₄	PEG 3400	277,15	-2,98553719	0,00422
K ₃ PO ₄	PEG 8000	277,15	-16,5289256	0,00667

Sal	Poli(etileno glicol)	Temperatura (K)	$\lambda_{\text{sal-polímero-polímero}}$	Desvío absoluto
K_3PO_4	PEG 20000	277,15	-103,305785	0,003048
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 300	296,15	-0,0232438	0,56256
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 600	296,15	-0,09297521	0,53030
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 1000	298,15	-0,25826446	0,68430
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 6000	296,15	-9,29752066	0,01687
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 8000	298,15	-16,5289256	0,56131
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PEG 20000	296,15	-103,305785	0,00136
Na_2SO_4	PEG 1000	301	0,61983471	0,01502
Na_2SO_4	PEG 3350	301	6,95609504	0,04307
Na_2SO_4	PEG 8000	301	39,6694215	0,00623
Na_2SO_4	PEG 1000	298,15	-0,41322314	0,42133
Na_2SO_4	PEG 3350	298,15	-4,63739669	0,00695
Na_2SO_4	PEG 8000	298,15	-26,446281	0,00333
MgSO_4	PEG 1000	298,15	-0,25826446	0,04927
MgSO_4	PEG 3350	298,15	-2,89837293	0,02383
MgSO_4	PEG 8000	298,15	-16,5289256	0,02184
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	PEG 2000	308,15	-5,99173554	0,07765
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	PEG 6000	308,15	-53,9256198	0,06006

Apêndice B

Para o cálculo da atividade da água, é necessário calcular a seguinte derivada:

$$\left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial n_s}\right) = \left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial fv_s}\right) \times \left(\frac{\partial fv_s}{\partial n_s}\right) \quad (115)$$

$$A_\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(m)RT} \right)^{3/2} \sqrt{2\pi N_{AV}\rho(m)} \quad (116)$$

$$\epsilon_r(m) = \epsilon_{rs} \cdot fv_s + \epsilon_{rp} \cdot fv_p \quad (117)$$

$$fv_s = \frac{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s}\right)}{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s}\right) + \left(\frac{n_p M_p}{\rho_p}\right)} \quad (118)$$

Logo:

$$\left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial fv_s}\right) = \left(\frac{\partial \left[\frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(m)RT} \right)^{3/2} \sqrt{2\pi N_{AV}\rho(m)} \right]}{\partial fv_s} \right) \quad (119)$$

Derivando a expressão acima, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial f v_s}\right) = \left[\frac{1}{3} \frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)}} 2\pi N_{AV} (\rho_s - \rho_p) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r(m) RT}\right)^{\frac{3}{2}} \right] + \quad (120)$$

$$- \left[\frac{1}{2} \sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r(m) RT}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{4\pi\epsilon_0 RT}{e^2} (\epsilon_{rs} - \epsilon_{rp}) \right]$$

Resolvendo a segunda derivada, tem-se:

$$\left(\frac{\partial f v_s}{\partial n_s}\right) = \frac{\left(\frac{\partial \left[\frac{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s}\right) + \left(\frac{n_p M_p}{\rho_p}\right)}{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s}\right) + \left(\frac{n_p M_p}{\rho_p}\right)} \right]}{\partial n_s} \right)}{\partial n_s} \quad (121)$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial f v_s}{\partial n_s}\right) = \frac{\left(\frac{M_s M_p n_p}{\rho_s \rho_p}\right)}{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s} + \frac{n_p M_p}{\rho_p}\right)^2} \quad (122)$$

Multiplicando as duas derivadas obtidas:

$$\left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial n_s}\right) = \left[\frac{1}{3} \frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)}} 2\pi N_{AV} (\rho_s - \rho_p) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r(m) RT}\right)^{\frac{3}{2}} \right] +$$

$$- \left[\frac{1}{2} \sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r(m) RT}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{4\pi\epsilon_0 RT}{e^2} (\epsilon_{rs} - \epsilon_{rp}) \right] \frac{\left(\frac{M_s M_p n_p}{\rho_s \rho_p}\right)}{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s} + \frac{n_p M_p}{\rho_p}\right)^2}$$

(123)

Sabe-se que a atividade da água para a equação original era:

$$\ln a_w^{LR} = -\frac{M_w}{1000} 2A_\gamma I \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b_s \sqrt{I}} \right)$$

(124)

Logo essa mesma equação para o modelo modificado, será:

$$\ln a_w^{LR} = -\frac{M_w}{1000} A_\gamma 2I \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b_s \sqrt{I}} \right) - \frac{M_w}{1000} \frac{4I}{b_s} \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \left(\frac{\partial A_\gamma}{\partial n_s} \right)_{n_p}$$

(125)

De modo que:

$$\ln a_w^{LR} = -\frac{M_w}{1000} A_\gamma 2I \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b_s \sqrt{I}} \right)$$

$$- \frac{M_w}{1000} \frac{4I}{b_s} \ln(1 + b_s \sqrt{I}) \left\{ \left[\frac{1}{3} \frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)}} 2\pi N_{AV} (\rho_s - \rho_p) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r(m) RT}\right)^{\frac{3}{2}} \right] + \right.$$

$$\left. - \left[\frac{1}{2} \sqrt{2\pi N_{AV} \rho(m)} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r(m) RT}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{4\pi\epsilon_0 RT}{e^2} (\epsilon_{rs} - \epsilon_{rp}) \right] \frac{\left(\frac{M_s M_p n_p}{\rho_s \rho_p}\right)}{\left(\frac{n_s M_s}{\rho_s} + \frac{n_p M_p}{\rho_p}\right)^2} \right\}$$

(126)