

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos



Tese de Doutorado

***Equilíbrio de Fases de Sistemas
Contendo Polímeros Sintéticos e
Carboidratos em Meio Aquoso***

Doutorando:

M Sc. Elias de Souza Monteiro Filho

Orientador:

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Co-Orientador:

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Depto. de Eng. Química - USP

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do
título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas, 2009.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

M764e Monteiro Filho, Elias de Souza
Equilíbrio de fases de sistemas contendo polímeros
sintéticos e carboidratos em meio aquoso / Elias de Souza
Monteiro Filho -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Equilíbrio líquido líquido. 2. Polidispersão. 3.
Sistemas aquosos bifásicos. 4. Modelagem. 5. Atividade
de água. I. Meirelles, Antonio José de Almeida.
II. Pessoa Filho, Pedro de Alcântara. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. IV. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Phase equilibrium of systems containing synthetic polymers
and carbohydrates in aqueous medium

Palavras-chave em inglês (Keywords): Liquid-liquid equilibrium, Polydispersity,
Aqueous two-phase system, Modeling,
Water activity

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles
Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Adalberto Pessoa Junior
Martin Aznar
Fernando Antonio Cabral

Data da defesa: 21/08/2009

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (orientador)
(DEA – FEA – UNICAMP)

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho (co-orientador)
(POLI – USP)

Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues (membro)
(FZEA – USP)

Prof. Dr. Adalberto Pessoa Junior (membro)
(FCF – USP)

Prof. Dr. Martin Aznar (membro)
(DEQ – UNICAMP)

Prof. Dr. Fernando Cabral (membro)
(DEA – FEA – UNICAMP)

Prof. Dr. José Guilherme Lembi Alves Ferreira (suplente)
(DCA - UFLA)

Profa. Dra. Cíntia Bernardo Gonçalves (suplente)
(FZEA – USP)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (suplente)
(DEA – FEA – UNICAMP)

Tese integralmente produzida com software livre (freeware ou open source). O software utilizado foi:

- *OpenOffice, BrOffice: edição de texto, planilhas eletrônicas, desenhos, apresentações em slides. Disponível em www.openoffice.org ou www.broffice.org (open source).*
- *Silverfrost (ant. Salford) FTN95: compilador FORTRAN®. Disponível em www.silverfrost.com (freeware).*
- *Octave: compilador MATLAB®. Disponível em www.sourceforge.net/octave (open source).*
- *FreeMat: compilador MATLAB®. Disponível em www.sourceforge.net/freemat (open source).*
- *Maxima: álgebra computacional. Disponível em www.sourceforge.net/maxima (open source).*
- *Qtiplot: gráficos. Disponível em soft.proindependent.com/qtiplot (freeware em sua versão para Linux).*
- *SciDaVis: gráficos. Disponível em www.sourceforge.net/scidavis (open source).*
- *MDL Isis/Draw: fórmulas estruturais. Disponível em www.mdli.com (freeware).*

Índice

1. Lista de Símbolos e Nomenclaturas.....	16
1.1. Abreviações:.....	16
2. Resumo.....	18
3. Introdução.....	20
3.1. Nomenclatura Utilizada.....	27
4. Revisão Bibliográfica.....	29
4.1. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB).....	29
4.1.1. Definições e Histórico.....	29
4.1.1.1. Componentes dos SAB.....	31
4.1.2. Principais Aplicações.....	35
4.1.2.1. Purificação de Substâncias por meio de SABs.....	35
4.1.2.2. Partição de Compostos.....	36
4.1.2.3. Outras Aplicações.....	39
4.2. Equilíbrio Líquido-Líquido.....	39
4.2.1. Teoria e Modelagem do ELL.....	39
4.2.1.1. Soluções Aquosas de Polímeros.....	43
4.2.2. Modelagem do ELL de SAB.....	48
4.2.2.1. Polidispersão.....	52
4.2.2.2. Efeito da Temperatura.....	58
4.3. Objetivos Propostos.....	60
5. Material e Métodos.....	63
5.1. Material.....	63
5.1.1. Reagentes.....	63
5.1.2. Equipamentos.....	64

5.2. Metodologia.....	65
5.2.1. Preparo dos Sistemas.....	65
5.2.2. Determinações Experimentais.....	66
5.3. Atividade de Água.....	67
5.3.1. Preparo das Soluções.....	67
5.3.2. Determinações Experimentais.....	67
5.4. Cromatografia de Permeação em Gel.....	68
5.5. Cálculo de Desvios nos Dados Experimentais de ELL.....	69
5.5.1. Sensibilidade da Metodologia Utilizada.....	71
5.6. Modelagem do Equilíbrio Líquido-Líquido.....	72
5.6.1. Ajuste de Parâmetros dos Modelos Termodinâmicos.....	72
5.6.1.1. Atividade de Água.....	73
6. Resultados Experimentais e Modelagem.....	75
6.1. Dados Experimentais.....	75
6.1.1. Dados de Atividade de Água em Sistemas Binários e Ternários.....	75
6.1.2. Modelagem Termodinâmica.....	82
6.1.3. Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários Água + Polímero Sintético.....	87
6.1.4. Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários Água + Polímero Sintético + Carboidrato.....	91
6.1.5. Efeito da Polidispersão das Maltodextrinas.....	102
6.1.6. Efeitos da Temperatura.....	121
6.1.6.1. Sistemas Trifásicos.....	131
6.2. Modelagem e Predição.....	134
7. Conclusões.....	163

7.1. Resultados Experimentais.....	163
7.2. Modelagem.....	165
8. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	167
9. Referências Bibliográficas.....	169
ANEXO I: Dados de Atividade de Água e ELL Binário.....	177
ANEXO II: Dados de ELL Ternário.....	207

Índice de Figuras

Figura 1: Fórmula estrutural da Maltodextrina.....	32
Figura 2: Fórmula estrutural de co-polímeros bloco EO-PO.....	34
Figura 3: Diagrama ilustrativo da variação da energia livre de Gibbs excedente com a composição do sistema.....	42
Figura 4: Comparação de a_w de polímeros sintéticos: soluções de PPG 400 e PEG 400.....	76
Figura 5: Comparação da a_w de polímeros sintéticos: soluções de PEG 8.000 e CP80/8.400.....	77
Figura 6: Comparação de a_w de polímeros sintéticos: soluções de CP40/2.450 e CP40/2.900.....	78
Figura 7: Comparação entre reduções na a_w entre CP20/2.100 e CP40/2.450....	79
Figura 8: Comparação de a_w entre Maltodextrinas.....	80
Figura 9: Dados experimentais de atividade de água para soluções aquosas de CP40/2.450 e predição pelo modelo UNIFAC.....	83
Figura 10: Comparativo do ELL de sistemas binários Água + CP 10/2.000 e Água + CP 10/1.925.....	89
Figura 11: Comparativo de diagramas de fases de sistemas binários Água + Polímeros Sintéticos.....	90
Figura 12: Pontos críticos estimados para os sistemas binários água + polímero sintético.....	91
Figura 13: Diagrama de fases típico para polímeros hidrofílicos. Sistema CP50/1.900 + MD 1914, a 25 °C.....	95
Figura 14: Diagrama ilustrativo de sistemas contendo polímero hidrofóbico. Sistema PPG 2.000 + Glicose, a 25 °C.....	96
Figura 15: Comparativo dos diagramas contendo CP20/2.100, a 25 °C.....	98

Figura 16: Diagrama comparativo entre CP 10/1.925 ou CP 10/1.100 + Glicose.....	100
Figura 17: Comparativo entre diagramas dos co-polímeros bloco CP40/2.450 ou CP40/2.900 + MD 1920.....	101
Figura 18: Resultados de GPC para a MD 1910.....	102
Figura 19: Resultados de GPC para a MD 1914.....	103
Figura 20: Resultados de GPC para a MD 1920.....	104
Figura 21: Comparação entre distribuições de massas molares de componentes puros.....	105
Figura 22: Dispersão de massas molares para o sistema CP20/2.100 + MD 1910.....	108
Figura 23: Dispersão de massas molares para a linha de amarração 2 do sistema CP 20/2.100 + MD 1910, comparativamente à Figura 22.....	109
Figura 24: Comparativo de dispersões das fases superiores entre duas linhas de amarração 1 e 2 do sistema CP 20/2.100 + MD 1910.....	110
Figura 25: Comparativo de dispersões das fases inferiores entre duas linhas de amarração do sistema CP 20/2.100 + MD 1910.....	111
Figura 26: Dispersão de massas molares para o sistema CP 80/8.400 + MD 1920.....	112
Figura 27: Comparativo de dispersões dos sistemas CP 80/8.400 + Maltodextrinas, fases superiores.....	113
Figura 28: Comparativo de dispersões dos sistemas CP 80/8.400 + Maltodextrinas, fases inferiores.....	114
Figura 29: Dispersões de sistemas contendo polímeros sintéticos e MD 1920; fase superior.....	115
Figura 30: Dispersões de sistemas contendo polímeros sintéticos e MD 1920; fase inferior.....	114

Figura 31: Dispersões dos sistemas CP 20/2.100 ou CP 40/2.450 + MD 1920; fase superior.....	117
Figura 32: Dispersões dos sistemas CP 20/2.100 ou CP 40/2.450 + MD 1920; fase inferior.....	118
Figura 33: Diagrama CP40/2.450 + MD 1914 a três diferentes temperaturas.....	121
Figura 34: Diagrama CP20/2.100 + MD 1914 a três diferentes temperaturas.....	123
Figura 35: Coeficientes de partição de água e carboidrato para o sistema CP 40/2.450 + MD 1914.....	124
Figura 36: Coeficientes de partição do polímero sintético para o sistema CP 40/2.450 + MD 1914.....	125
Figura 37: Coeficientes de partição de água e carboidrato para o sistema CP 20/2.100 + MD 1914, a três diferentes temperaturas.....	126
Figura 38: Coeficientes de partição do polímero sintético para o sistema CP 20/2.100 + MD 1914 a três diferentes temperaturas.....	127
Figura 39: Coeficientes de partição dos carboidratos utilizados; sistemas contendo polímero sintético CP 20/2.100.....	129
Figura 40: Inclinação da linha de amarração para três diferentes temperaturas. Sistema CP20/2.100 + MD 1914.....	130
Figura 41: Comprimento da linha de amarração (TLL) para o sistema CP20/2.100 + MD 1914.....	131
Figura 42: Sistema trifásico estudado.....	133
Figura 43: Comparação entre dados experimentais e calculados pelo modelo Flory-Huggins para o sistema CP 20/2.100 + MD 1914.....	138
Figura 44: Representação dos grupos funcionais referentes a copolímeros segundo BALSLEV e ABILDSKOV (2002).....	146
Figura 45: Representação em grupos funcionais dos carboidratos utilizados.....	146
Figura 46: Comparação do número de pseudo-componentes adotados, modelo	

UNQUAC. Sistema CP40/2.450 + MD 1914 a 25 °C.....	150
Figura 47: Representação em 6 pseudo-componentes da distribuição de massas molares da MD 1920, utilizando quadratura de Gauss-Legendre.....	152
Figura 48: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 20/2.100 + MD 1920 com 6 pseudo-componentes, fase superior.....	153
Figura 49: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 20/2.100 + MD 1920 com 6 pseudo-componentes, fase inferior.....	154
Figura 50: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 80/8.400 + MD 1920, fase superior.....	155
Figura 51: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 80/8.400 + MD 1920, fase inferior.....	158
Figura 52: Comparativo entre dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC para o sistema PPG 1.200 + Maltose a 25 °C.....	159
Figura 53: Comparativo entre dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC para o sistema CP 10/1.100 + Maltose.....	160
Figura 54: Atividade de Água – Sistema PPG 400 + Água.....	179
Figura 55: Atividade de Água – Sistema CP50/1.900 + Água.....	181
Figura 56: Atividade de Água – Sistema CP20/2.100 + Água.....	183
Figura 57: Atividade de Água – Sistema CP40/2.450 + Água.....	185
Figura 58: Atividade de Água – Sistema CP40/2.900 + Água.....	187
Figura 59: Atividade de Água – Sistema CP80/8.400 + Água.....	189
Figura 60: Atividade de Água – Sistema MD 1920 + Água.....	191
Figura 61: Atividade de Água – Sistema MD 1914 + Água.....	193
Figura 62: Atividade de Água – Sistema MD 1910 + Água.....	195
Figura 63: ELL de Sistemas Binários: Sistema PPG 725 + Água.....	197
Figura 64: ELL de Sistemas Binários: Sistema CP10/1.100 + Água.....	199
Figura 65: ELL de Sistemas Binários: Sistema CP10/1.925 + Água.....	201

Figura 66: ELL de Sistemas Binários: Sistema CP10/2.000 + Água.....	203
Figura 67: ELL de Sistemas Binários: Sistema CP10/1.100 + Água.....	205
Figura 68: Sistema CP10/1.100 + Glicose + Água.....	209
Figura 69: Sistema CP10/1.100 + Maltose + Água.....	211
Figura 70: Sistema CP20/2.100 + Glicose + Água a 25 °C.....	213
Figura 71: Sistema CP20/2.100 + Maltose + Água a 25 °C.....	215
Figura 72: Sistema CP80/8.400 + MD 1910 + Água.....	217
Figura 73: Sistema CP40/2.900 + MD 1910 + Água.....	219
Figura 74: Sistema CP50/1.900 + MD 1910 + Água.....	221
Figura 75: Sistema CP20/2.100 + MD 1910 + Água.....	223
Figura 76: Sistema CP40/2.450 + MD 1910 + Água.....	225
Figura 77: Sistema CP80/8.400 + MD 1914 + Água.....	227
Figura 78: Sistema CP50/1.900 + MD 1914 + Água.....	229
Figura 79: Sistema CP40/2.900 + MD 1914 + Água.....	231
Figura 80: Sistema CP40/2.900 + MD 1914 + Água a 35 °C.....	233
Figura 81: Sistema CP20/2.100 + MD 1914 + Água a 15 °C.....	235
Figura 82: Sistema CP20/2.100 + MD 1914 + Água a 35 °C.....	237
Figura 83: Sistema CP40/2.450 + MD 1914 + Água a 15 °C.....	239
Figura 84: Sistema CP40/2.450 + MD 1914 + Água a 35 °C.....	241
Figura 85: Sistema CP80/8.400 + MD 1920 + Água.....	243
Figura 86: Sistema CP50/1.900 + MD 1920 + Água.....	245
Figura 87: Sistema CP40/2.900 + MD 1920 + Água.....	247
Figura 88: Sistema PPG 2.000 + Glicose + Água.....	249
Figura 89: Sistema PPG 400 + MD 1914 + Água.....	251
Figura 90: Sistema PPG 400 + MD 1920 + Água.....	253

Índice de Tabelas

Identificação alternativa para os co-polímeros bloco utilizados.....	27
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e teor de EO (% m/m) dos polímeros sintéticos utilizados neste trabalho.....	64
Sistemas utilizados neste trabalho.....	65
Características das colunas cromatográficas utilizadas.....	68
Resolução do Polarímetro para os Diferentes Carboidratos.....	71
Valores experimentais de a_w para o sistema CP40/2.450 + MD 1920 + Água.....	81
Valores experimentais de a_w para o sistema PPG 400 + MD 1914 + Água.....	81
Valores experimentais de a_w para o sistema CP40/2.900 + MD 1920 + Água.....	82
Volumes específicos adotados para uso com o modelo Flory-Huggins.....	84
Parâmetros F-H para sistemas binários polímero/carboidrato + água.....	85
Parâmetros F-H para sistemas ternários calculados pela Equação 35.....	86
Comparação de a_w experimental e calculado pelo modelo Flory-Huggins para o sistema aquoso CP40/2.900 + MD 1920, a 25°C.....	86
Comparação de a_w experimental e calculado pelo modelo Flory-Huggins para o sistema aquoso CP40/2.450 + MD 1920, a 25°C.....	86
Comparação de a_w experimental e calculado pelo modelo Flory-Huggins para o sistema aquoso PPG 400 + MD 1914, a 25°C.....	87
Desvios médios experimentais dos sistemas estudados, pelo método de MARCILLA et al. (1995).....	93
Dextrose equivalente (DE), grau de polimerização (DP), massas molares e índices de polidispersão experimentais para os reagentes puros analisados.	104
Dados de GPC para fases de alguns sistemas bifásicos estudados.....	119
Coefficientes de partição em função da temperatura para o sistema CP40/2.450 + MD 1914, a três diferentes temperaturas.....	123
Coefficientes de partição para os componentes do sistema CP 20/2.100 + MD 1914	

a três diferentes temperaturas.	125
Coeficientes de partição (K_c) dos diferentes carboidratos em sistemas contendo CP 20/2.100.....	128
Dados para o sistema trifásico CP 10/1.100 + MD 1910. Porcentagem em massa.	132
Dados para o sistema trifásico CP 10/1.100 + MD 1914. Porcentagem em massa.	132
Dados para o sistema trifásico CP 10/1.100 + MD 1920. Porcentagem em massa.	132
Parâmetros Flory-Huggins.....	140
Cálculo de R' e Q' para os polímeros sintéticos.....	147
Cálculo de R' e Q' para os carboidratos.....	147
Parâmetros UNIQUAC obtidos. Modelagem sem restrição de ALVAREZ JULIÁ et al. (2004).....	148
Desvios médios dos ajustes propostos em função do número de pseudo- componentes.....	156
Parâmetros UNIFAC.....	161
Parâmetros de interação oriundos de diferentes estratégias de modelagem.....	165
Dados de atividade de água referentes à Figura 54.....	179
Dados de atividade de água referentes à Figura 55.....	181
Dados de atividade de água referentes à Figura 56.....	183
Dados de atividade de água referentes à Figura 57.....	185
Dados de atividade de água referentes à Figura 58.....	187
Dados de atividade de água referentes à Figura 59.....	189
Dados de atividade de água referentes à Figura 60.....	191
Dados de atividade de água referentes à Figura 61.....	193
Dados de atividade de água referentes à Figura 62.....	195
Dados de atividade de água referentes à Figura 63.....	197

Dados de atividade de água referentes à Figura 64.....	199
Dados de atividade de água referentes à Figura 65.....	201
Dados de atividade de água referentes à Figura 66.....	203
Dados de atividade de água referentes à Figura 67.....	205
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 68.....	209
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 69.....	211
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 70.....	213
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 71.....	215
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 72.....	217
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 73.....	219
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 74.....	221
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 75.....	223
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 76.....	225
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 77.....	227
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 78.....	229
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 79.....	231
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 80.....	233
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 81.....	235
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 82.....	237
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 83.....	239
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 84.....	241
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 85.....	243
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 86.....	245
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 87.....	247
Composição do sistema (% em massa) referente à Figura 88.....	249
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 89.....	251
Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 90.....	253

1. Lista de Símbolos e Nomenclaturas

Abreviações:

NRTL: Non-Random Two-Liquid

UNIFAC: UNIquac Functional group Activity Coefficient

UNIQUAC: UNIversal Quasi-chemical Activity Coefficient

TLL: Tie-Line Length

STL: Slope of Tie-Line

MD: maltodextrina

PPG: poli(propileno glicol)

PEG: poli(etileno glicol)

EO-PO: co-polímero de óxido de etileno e óxido de propileno

SAB: sistema aquoso bifásico

w_i : fração mássica do componente i em uma mistura

ELL: equilíbrio líquido-líquido

DE: dextrose equivalente

DP: “degree of polymerization” (grau de polimerização)

M_n : massa molar média ponderada pela fração molar dos componentes

M_w : massa molar média ponderada pela fração mássica dos componentes

C_P^T : concentração do composto P na fase superior

C_P^B : concentração do composto P na fase inferior

a_w : atividade de água

ELV: equilíbrio líquido-vapor

γ : coeficiente de atividade

ΔG_{mix} : variação na energia livre de Gibbs de mistura

G^E : energia livre de Gibbs excedente

x_i : fração molar do componente i em uma mistura

N_A : número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ΔH_{mix} : variação na entalpia de mistura

n_i : número de moles do componente i em uma mistura

ΔS_{mix} : variação na entropia de mistura

z: número de coordenação (equações para γ)

χ : parâmetro de interação de Flory (equação de Flory-Huggins)

k: constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

T: temperatura

GPC: “gel permeation chromatography” (cromatografia de permeação em gel)

IP: índice de polidispersão

$w_T(x)$: função peso da fórmula de quadratura

Tese de Doutorado

Autor: M. Sc. Elias de Souza Monteiro Filho

Título: Equilíbrio de Fases de Sistemas Contendo Polímeros Sintéticos e Carboidratos em Meio Aquoso.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (ExtraE – DEA – FEA – UNICAMP)

Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho (DEQ – POLI – USP)

2. Resumo

A proposta do presente trabalho foi estudar o equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários formados por um polímero sintético de óxido de propileno (PO) ou de um co-polímero bloco de óxido de etileno (EO) e PO e/ou um carboidrato de glicose dissolvidos em água. No total 25 diagramas de equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) foram determinados a temperaturas entre 288,15 e 308,15 K para sistemas ternários, 4 diagramas de ELL para sistemas binários e 9 conjuntos de dados de atividade de água para soluções aquosas binárias e ternárias de diversos dos reagentes estudados. Dos diagramas de ELL ternários, 18 são diagramas cujo oligossacarídeo é polidisperso. A polidispersão influencia significativamente no comportamento do sistema. A temperatura também foi adotada como variável em alguns casos. Os resultados obtidos contribuem para elucidar o comportamento em solução aquosa de co-polímeros bloco de EO e PO com diversas massas molares e relações entre os blocos, e de glicose, maltose ou diversos polímeros de glicose em uma faixa razoável de temperaturas. Estes polímeros são bastante pesquisados para uso em sistemas bi ou mesmo polifásicos para purificação de substâncias de origem biotecnológica. Diferentes tipos de diagramas foram observados, bem como comportamentos diversos da atividade de água. A modelagem termodinâmica foi realizada com base em diversas equações propostas e de uso corrente. Incorpora, ainda, o comportamento diferenciado devido à polidispersão e à temperatura. Os

resultados indicam que um bom modelo termodinâmico é capaz não apenas de fornecer informações para controle de processos, mas também sobre as interações moleculares e, com isso, predizer o comportamento de sistemas mais complexos.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-líquido, polidispersão, sistemas aquosos bifásicos, modelagem, UNIQUAC, UNIFAC, Flory-Huggins, atividade de água.

Doctor Thesis

Author: M. Sc. Elias de Souza Monteiro Filho

Title in English: Phase Equilibrium for Systems Containing Synthetic Polymers and Carbohydrates in Aqueous Medium.

Adviser: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (ExtraE/DEA/FEA/UNICAMP)

Co-Adviser: Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho (DEQ/POLI/USP)

Abstract

This work relates phase equilibrium of binary and ternary systems formed by aqueous mixtures of EO-PO block co-polymers of five different molar masses and EO/PO ratios, and maltodextrins of three different mean molar masses studied at 298.15 K. 25 Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) phase diagrams for ternary systems at temperatures ranging from 288,15 to 308,15 K, plus 4 LLE diagrams for binary systems and 9 water activity data sets, were determined. Of the ternary systems, 18 contain a polydisperse carbohydrate, and this polydispersity influences markedly the system's behavior. Temperature was also investigated in some cases. The results obtained contribute to elucidate the behavior of water solutions containing EO-PO block co-polymers of various molar masses and blocks ratios and glucose, maltose or several glucose polymers in a reasonable temperature range. These polymers are investigated for applications in aqueous two-phase systems. Different kinds of diagrams were observed, as well as water activity reductions. Thermodynamic modeling was performed employing current models. Also, polydispersity and temperature effects were incorporated. The results indicate that a good thermodynamic model is capable of not only provide information for

process control purposes, but also about molecular interaction and predict the behavior of more complex systems.

Keywords: liquid-liquid equilibrium, polydispersity, aqueous two-phase systems, modeling, UNIQUAC, UNIFAC, Flory-Huggins, water activity.

Agradecimentos

Pela paciente orientação, mesmo nos momentos difíceis, agradeço ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, com quem tive grandes aulas sobre o que é fazer ciência;

Pela também paciente co-orientação, agradeço ao Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho, responsável também por auxílios e sugestões valiosíssimos ao longo desses anos de ótimo convívio;

Aos membros da banca examinadora, pelo pronto atendimento ao convite e pelas sugestões muito bem elaboradas, em especial à Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, pela amizade, pelo incentivo e pela solicitude sempre que lhe pedi auxílio, e ao Prof. Dr. Martin Aznar, pelas sempre produtivas discussões sobre equilíbrio de fases;

Aos amigos Rodrigo Petrus e Cíntia Gonçalves, pela amizade (isso vale muito, mas muito mesmo, gente!);

À Natália D. D. Carareto, pelo excelente trabalho de iniciação científica que hoje é parte desta tese e por muito contribuir no meu aprendizado do que é ensinar;

Aos colegas do Extrae, pela convivência sempre muito prazerosa, pelos cafés e chimarrões, pelas discussões e sugestões na solução dos (muitos) pequenos problemas cotidianos que sempre surgem;

Aos demais colegas da FEA, pela amizade e pelos muitos bons momentos de convívio;

À CAPES e à FAPESP, pelo auxílio financeiro prestado na forma de bolsa e financiamento do projeto;

Aos primos Gustavo e Marília, pela sempre calorosa acolhida;

A toda a minha família, pela fé inabalável em mim, especialmente meu saudoso avô Ermelindo, de quem sempre ouvi “eu acredito em você”;

Àqueles que, por falta de espaço ou puro e simples esquecimento, o nome não consta aqui, mas que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização deste trabalho;

Ao meu pai Elias (*in memoriam*), à minha mãe Maria Cecília, à minha irmã Raquel, ao meu cunhado Erivelton e, não menos importante, à Andréia, pelo apoio incondicional ora silencioso, ora verbal, mas decisivo para que este trabalho chegasse a termo. E por tudo mais, que vocês sabem muito bem o que é mas não há como colocar em palavras.

Pasmo sempre quando acabo qualquer coisa. Pasmo e desolo-me. O meu instinto de perfeição deveria inibir-me de acabar; deveria inibir-me até de dar começo. Mas distraio-me e faço. O que consigo é um produto, em mim, não de uma aplicação de vontade, mas de uma cedência dela. Começo porque não tenho força para pensar; acabo porque não tenho alma para suspender. Este livro é a minha cobardia.

Fernando Pessoa, Livro do Desassossego.

3 Introdução

Sistemas aquosos bifásicos são conhecidos há bastante tempo. Sua aplicabilidade como método de separação por extração líquido-líquido é pesquisada há cerca de meio século, desde os trabalhos pioneiros de ALBERTSSON em meados dos anos 1950 (ALBERTSSON, 1971).

Desde então as principais pesquisas relacionadas a SAB buscaram desenvolver aplicações em processos de separação e purificação, sob o argumento que algumas classes de substâncias bioativas são sensíveis a métodos tradicionais. Por exemplo, certas enzimas podem perder sua atividade catalítica se submetidas a processo extrativo em sistema água + solvente orgânico. Por outro lado, processos cromatográficos são consideravelmente dispendiosos e muitas vezes proporcionam um grau de purificação *a priori* desnecessário para certas aplicações.

Apenas a partir do início dos anos 1990 a literatura reporta as primeiras referências com alguma modelagem termodinâmica dos dados experimentais. Dada sua simplicidade e por tratar-se de um modelo desenvolvido para expressar coeficientes de atividade em soluções poliméricas, a equação Flory-Huggins é uma das mais utilizadas, embora haja referências a outros modelos como NRTL e UNIQUAC.

Um dos principais objetivos propostos desde o início deste trabalho foi a ampliação do banco de dados de ELL para sistemas água + polímero sintético + carboidrato e subsequente modelagem termodinâmica, sendo esta segunda proposição inédita para os tipos de sistemas estudados, que exigiram abordagem específica. As substâncias selecionadas para compor os SABs analisados neste

trabalho se caracterizam pelo baixo custo (carboidratos) ou por uma grande sensibilidade do ELL a variações de temperatura (polímeros sintéticos), o que significa um passo adiante na redução de custos para utilização industrial de SABs, visto que este é um ponto frequentemente citado como negativo dos sistemas. Além disso, ambas as substâncias apresentam boas possibilidades de reciclagem, seja pelo efeito da temperatura (reintrodução no processo), seja por ação microbiológica (biodegradação), o que também contribui para a redução dos custos.

Outro objetivo é o estudo das interações entre as moléculas, por meio da modelagem termodinâmica dos dados obtidos. Os modelos permitem estimativas do comportamento dos sistemas sob diversas condições não estudadas em laboratório, como por exemplo diferentes temperaturas e composições dos pontos de mistura, ou mesmo a simulação de misturas inéditas, com componentes não utilizados neste trabalho.

Dentro da ideia de aplicação do tipo de sistema estudado em processos extrativos, destaca-se a determinação de parâmetros importantes a estes processos, como o comprimento das linhas de amarração (TLL) e a inclinação das linhas de amarração (STL). Estes parâmetros podem ser correlacionados com coeficientes de partição de biomoléculas, permitindo o dimensionamento de processos extrativos que empregam sistemas aquosos bifásicos.

O carboidrato utilizado, a Maltodextrina (MD), apresenta uma característica comum a carboidratos obtidos de fontes naturais, que é a polidispersão. Essa característica recebeu atenção especial durante o desenvolvimento do trabalho pois relatos em literatura apontam para sua influência sobre o equilíbrio de fases.

3.1 Nomenclatura Utilizada

Por questões de clareza, adotou-se neste trabalho uma nomenclatura diferenciada para os co-polímeros bloco. A Tabela 1 mostra as identificações originais dos fabricantes e as substituições propostas. CP indica co-polímero bloco e a sequencia de valores indica a porcentagem de EO na molécula e a massa molar, respectivamente. Por exemplo, CP 10/1.100 refere-se ao co-polímero bloco originalmente 43.540-6, que possui 10% de EO na molécula e massa molar 1.100 g/mol. Os polímeros compostos apenas por oxipropileno permaneceram com suas identificações originais dos respectivos fabricantes, visto que são claramente indicativas de suas características moleculares.

Tabela 1: Identificação alternativa para os co-polímeros bloco utilizados.

Co-Polímeros Bloco	
Nomenclatura Original	Nomenclatura Proposta
43.540-6	CP 10/1.100
PE 61	CP 10/1.925
43.542-2	CP 10/2.000
43.543-0	CP 10/2.800
PE 62	CP 20/2.100
43.545-7	CP 30/4.400
43.546-5	CP 30/5.800
PE 64	CP 40/2.450
43.544-9	CP 40/2.900
43.541-4	CP 50/1.900
41.232-5	CP 80/8.400

4 . Revisão Bibliográfica

4.1 . Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)

4.1.1 . Definições e Histórico

A presença de dois ou mais polímeros distintos numa mesma mistura em água comumente leva à separação de fases, a depender da temperatura e composição do sistema. As primeiras referências a soluções aquosas com mais de uma fase foram feitas por Beijerinck em 1896, que misturou gelatina e ágar (ALBERTSSON, 1971). Vários sistemas aquosos bifásicos, como se tornaram chamados desde os trabalhos de ALBERTSSON em 1956, têm sido descritos e pesquisados a partir de então em aplicações para purificação de compostos sensíveis a outros tipos de processo.

Um SAB geralmente é caracterizado na literatura pela grande quantidade de água em ambas as fases (ALBERTSSON, 1971), o que, além de se tratar de uma idéia vaga pois não estabelece uma quantidade típica de água num SAB, nem sempre é verdadeiro. Esta é uma observação empírica válida para os tradicionais SABs PEG-Dextrana, pois as frações em massa ou em quantidade de matéria dos polímeros necessárias para formação de fases é realmente pequena e, portanto, o componente água está presente em grande quantidade no ponto de mistura (geralmente da ordem de 90% em massa). Porém, os sistemas contendo MD geralmente possuem fases mais ricas nos solutos ou, em outras palavras, região bifásica significativamente menor; em suma, as fases em equilíbrio têm fração mássica de água (w_{H_2O}) menor em comparação aos SABs “tradicionais”. Mas isto não implica que deixem de ser classificados como tais pelos autores que

os sugeriram (SZLAG et al., 1990).

ZASLAVSKY (1995) sugere que outra possível caracterização dos SABs seja feita pela inclinação das linhas de amarração. Segundo este autor, a grandeza STL (“Slope of the Tie Line”) é constante para as linhas de amarração de um SAB típico. Esta afirmação, entretanto, carece de um maior fundamento termodinâmico e parece tratar-se mais de outra observação empírica. MADEIRA et al. (2008) apresentam um método para confirmação da hipótese de constância do STL para sistemas aquosos bifásicos e, para os sistemas investigados, houve boa concordância entre os dados experimentais e o método proposto.

Os SAB são estudados há décadas como potenciais sistemas para purificação de diversas moléculas sensíveis a outros tipos de tratamento, porém até o momento nenhum processo comercial utilizando esta técnica é oficialmente documentado. As principais razões para este fato residem no conhecimento (ainda) incompleto do mecanismo de separação das fases e da migração de solutos para uma das fases, além do custo elevado dos componentes e das dificuldades relacionadas ao *scale-up* (RITO-PALOMARES, 2004). Este autor sugere que um processo de recuperação comercialmente viável precisa, portanto, ser aplicado a biomoléculas de alto valor comercial/farmacêutico. Esforços há neste sentido, como os trabalhos que visam a reciclagem do polímero pelo aquecimento da fase polimérica, a busca por carboidratos alternativos à dextrana ou fontes mais acessíveis. Quanto ao *scale-up* e aplicações comerciais, alguns estudos são realizados no controle do processo (SIMON & GAUTAM, 2004). HUSTEDT et al. (1985) propuseram um processo contínuo para recuperação de produtos celulares por meio de extração líquido-líquido em SABs do tipo PEG-sal.

MISTRY et al. (1996) simularam matematicamente a extração contínua de proteína-modelo usando um SAB do tipo PEG + sal.

Outra desvantagem apontada para o uso comercial de SAB é a lenta separação de fases. Basicamente dois fatores contribuem para tal: alta viscosidade das fases e baixa tensão interfacial (ALBERTSSON, 1971; MONTEIRO FILHO, 2001). Os sistemas tipo polímero-polímero são especialmente falhos no quesito viscosidade, enquanto os sistemas polímero-sal tendem a valores mais adequados para o uso industrial, porém introduzem dificuldades relativas ao descarte ou reciclagem das soluções salinas.

NAGARAJ et al. (2002) sugerem o uso de vibrações sônicas para acelerar a separação de fases. Emprego desta técnica em sistema PEG/MD e PEG/fosfato de potássio indicaram tempos de separação de fases duas a três vezes menores que a decantação apenas sob efeito da gravidade. Porém, é um procedimento adicional, a ser avaliado quanto à relação custo-benefício.

4.1.1.1 . Componentes dos SAB

Conforme descrito anteriormente, os SABs tradicionalmente investigados são aqueles formados por PEGs e Dextrana ou PEGs e sais como citrato de sódio ou fosfato de potássio. Nesta tese foram pesquisados SABs compostos pelos carboidratos glicose, maltose e maltodextrina e polímeros sintéticos contendo unidades monoméricas do tipo oxipropileno e/ou oxietileno.

Maltodextrina

A maltodextrina é um carboidrato linear de glicose, ou seja, as ligações entre os resíduos é tipo α 1-4 (Figura 1). É produzida geralmente via hidrólise ácida e enzimática do amido, gerando moléculas com um peso molecular médio,

porém distribuídas em torno desta média de forma geralmente ampla, na maioria das vezes não-normal.

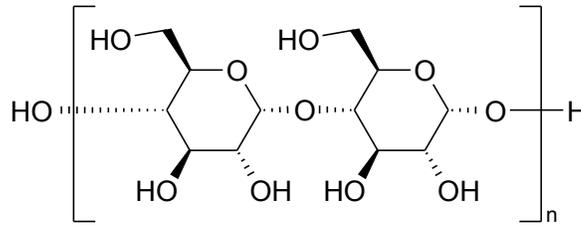


Figura 1: Fórmula estrutural da Maltodextrina

Quando presentes em um sistema com duas ou mais fases líquidas em equilíbrio, cada molécula tende a distribuir-se entre as fases de maneira dependente de sua massa molar ou, em outras palavras, do seu grau de polimerização (número de monômeros da (ou das) unidade(s) básica(s) que os forma presentes na molécula). A modelagem termodinâmica de sistemas contendo maltodextrina pode ser, portanto, melhorada se a polidispersão for levada em conta, pois os parâmetros obtidos certamente irão refletir essa distribuição desigual (CABEZAS Jr., 1996).

LORET et al. (2005) citam um forte fracionamento da maltodextrina entre as fases em função da massa molar, em sistemas agarose/maltodextrina. Com isso explicam as concentrações de maltodextrina na fase inferior muito superiores à estimativa feita a partir do ponto de névoa. O objetivo dos autores foi determinar o ELL em misturas aquosas contendo os dois componentes por meio de espectrometria de infravermelho.

DOKIC et al. (1998) comentam que maltodextrinas com mesmo valor nominal de dextrose equivalente (DE) possuem características funcionais diferentes entre si. Este comportamento pode ser explicado pela polidispersão,

pois pela definição de DE (porcentagem em massa de açúcares redutores na mistura, expressa em glicose) é possível obter-se o mesmo valor de DE para diferentes distribuições moleculares. O processo combinado de hidrólise ácida com enzimática leva a uma distribuição não-normal na frequência destas moléculas em função de sua massa molar (DOKIC et al. 1998).

A representação desta distribuição não-usual para fins de modelagem termodinâmica pode ser feita basicamente de duas maneiras: pela expressão matemática da distribuição das frações (HU et al., 1995) ou pela redução do número de diferentes componentes reais a um número comparativamente pequeno dos chamados pseudo-componentes, que são moléculas virtuais representativas da mistura e cujo número ideal é aquele que, para o trabalho numérico desejado, minimiza a diferença de composições entre a mistura real e sua representação. Em geral, esta segunda opção é a mais usual, visto o menor esforço computacional exigido para representação dos sistemas que contenham componentes significativamente polidispersos.

A abordagem por meio de pseudo-componentes já é utilizada há algum tempo (CONNEMAN et al, 1991; HARTOUNIAN & SANDLER, 1991). A primeira questão que surge quando se usa esta abordagem é relativa à determinação de quais são os pseudo-componentes significativos para a mistura, ou seja, quais representam computacionalmente tão bem a mistura quanto ela própria. Esta questão é resolvida por meio de fórmulas de quadratura, discutidas na seção “Determinação dos Valores de M_n e M_w ”, apresentada posteriormente. Outra questão é relativa quanto ao número adequado de pseudo-componentes, resolvida por comparação com dados experimentais.

Polímeros Sintéticos EO-PO

Os polímeros sintéticos escolhidos para este trabalho são semelhantes aos utilizados pelo grupo de trabalho do Prof. Folke Tjerneld, da Universidade de Lund, na Suécia. Trata-se de moléculas formadas pela polimerização em etapas, primeiramente a cadeia central de óxido de propileno e, em seguida, as extremidades de óxido de etileno (Figura 2). Este grupo de pesquisa sugere, dentre outras idéias, a reciclagem do polímero usado por meio da alteração da temperatura do sistema, o que permite obter fases poliméricas bastante concentradas neste componente e a reciclagem de até 90 % do que foi utilizado no ponto de mistura. Devido a esta característica os polímeros EO-PO são chamados de termossensíveis.

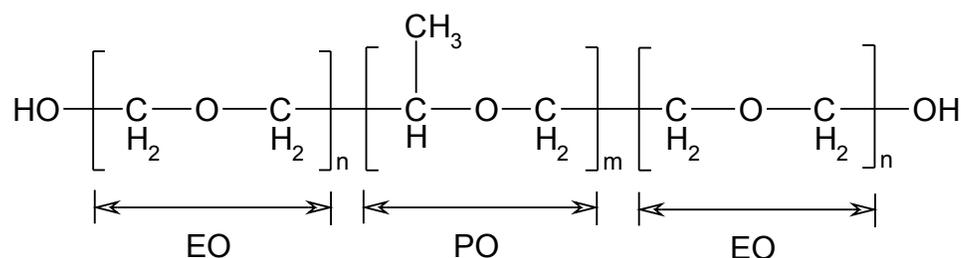


Figura 2: Fórmula estrutural de co-polímeros bloco EO-PO.

Esse tipo de copolímero bloco é citado na literatura como possível caso de formação de pseudo-fases ou micelas quando em solução aquosa (ALEXANDRIDIS & HATTON, 1995). Tal comportamento se deve à presença de regiões distintas na molécula: cadeias hidrofílicas nas extremidades e uma cadeia hidrofóbica no centro. Portanto, o equilíbrio termodinâmico pode se dar com moléculas de polímero se aproximando em suas regiões centrais e envoltas por moléculas de água nas extremidades, o que não é facilmente descrito por modelos

termodinâmicos, pois em geral estes consideram as moléculas como um todo. Por outro lado, polímeros sintéticos normalmente não apresentam polidispersão significativa, sendo tratados como monodispersos sem prejuízo à qualidade da modelagem (CONNEMAN, 1991).

4.1.2 . Principais Aplicações

4.1.2.1 . Purificação de Substâncias por meio de SABs

Uma das principais aplicações sugeridas para SABs é a purificação de moléculas sensíveis aos métodos tradicionais, como processos de filtração, centrifugação ou mesmo extração líquido-líquido em um sistema usual água-solvente orgânico. A principal vantagem alegada dos SABs é a grande quantidade de água em ambas as fases, significando que a molécula a ser particionada terá provavelmente água livre suficiente para solvatar-se e interagir fracamente com outras moléculas, o que poderia causar a perda de suas características de interesse, no caso de concentrações menores de água.

Diversas metodologias são relatadas em literatura, com aplicação às mais variadas substâncias, mas em geral a aplicação típica envolve uma macromolécula de interesse biotecnológico como uma proteína/enzima, uma organela ou outro fragmento celular qualquer, ácidos nucleicos ou mesmo células inteiras, cuja viabilidade é afetada de modo insignificante pelo processo (ALBERTSSON, 1971; MACHADO, 1999).

O dimensionamento de um método extrativo por meio de contato entre duas ou mais fases líquidas parcialmente miscíveis envolve o conhecimento do diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema. Além de separar as regiões

mono e multifásicas, o conhecimento das linhas de amarração fornece informações essenciais para o cálculo do número de estágios teóricos de separação necessários para se atingir uma dada pureza requerida. Outro dado essencial é fornecido por um diagrama de partição, que fornece a relação entre as concentrações da substância a ser particionada nas fases em equilíbrio.

Uma aplicação atualmente pesquisada de SABs é a conjugação das etapas de produção e extração da(s) substância(s) de interesse. FRERIX et al. (2005) demonstraram a possibilidade de integração dos processos de lise celular e purificação de frações de DNA de *Escherichia coli* com base em SAB formado por PEG e fosfato de potássio, num sistema consideravelmente simples, composto apenas por um reator/extrator e um decantador. Há um razoável interesse em processos combinados reação/extração e SABs são indicados em substituição à cromatografia para ocasiões em que não há necessidade de pureza absoluta do composto de interesse, como é o caso de enzimas para aplicações industriais. Dispõe-se de sistemas de baixo custo relativo e o *scale-up* também já foi demonstrado em alguns casos (KEPKA et al., 2003; SELBER et al., 2004), o que os classifica como sistemas de maturidade intermediária para a indústria, aptos para situações específicas (PRZYBYCIEN et al., 2004).

4.1.2.2 . Partição de Compostos

Quando um soluto é adicionado a um sistema com duas fases líquidas, tende a distribuir-se entre as fases até que um estado de equilíbrio seja atingido. Em geral, a distribuição é desigual para diferentes solutos, significando que o sistema bifásico pode ser utilizado para fins de purificação de um soluto específico em uma mistura. Um parâmetro usualmente adotado para a quantificação desta

distribuição é o coeficiente de partição, definido como:

$$K_P = \frac{C_P^T}{C_P^B} \quad (1)$$

em que C_P^T e C_P^B são concentrações do composto P nas fases superior (T) e inferior (B). As razões para esta partição desigual são de ordem essencialmente entálpica.

JOHANSSON et al. (1998), em sequencia a um trabalho original de KARLSTRÖM (1995), desenvolveram um modelo para predição do ELL de SABs e o coeficiente de partição de solutos à diluição infinita, baseado na teoria de Flory e Huggins para soluções poliméricas. Neste modelo, torna-se claro que a contribuição entrópica para a energia livre de Gibbs excedente referente ao processo de mistura dos componentes do sistema é muito menor no caso de polímeros, o que torna o termo entálpico muito mais significativo e, portanto, explica qualitativamente bem a necessidade de menores concentrações de polímeros para ocorrência da separação de fases em relação aos correspondentes monômeros, assim como a partição de compostos eletricamente neutros. DA SILVA e LOH (2000), com base em medidas calorimétricas, demonstram entretanto que as contribuições entálpicas são de pequena importância no caso de soluções aquosas de polímeros mas, como a entalpia de solução é sempre positiva, a separação de fases ocorre devido a um aumento da entropia do sistema. A contradição com o fato de separação de fases implicar, em princípio, uma diminuição na entropia do sistema, e conseqüentemente requerer energia para tal, é explicada pela reorganização do solvente (água) ao redor das moléculas dos solutos presentes, o que não é levado em conta por modelos

termodinâmicos e significará uma maximização na entropia total do sistema.

SABs são normalmente utilizados para purificação de substâncias que estão presentes em concentrações muito próximas à diluição infinita. Dessa forma, o modelo de JOHANSSON et al. (1998) aplica-se qualitativa e até quantitativamente bem a uma série de sistemas-modelo. Nestas condições, a obtenção de um diagrama de fases livre do componente a ser particionado permite uma estimativa de seu comportamento quando adicionado ao sistema, pois é razoável supor que a adição do soluto não alterará de forma marcante o diagrama de fases.

Em alguns casos a concentração do composto particionado não é tão baixa a ponto de permitir a abordagem considerando-se diluição infinita. KING et al. (1988) utilizaram a equação do virial truncada no segundo termo para correlacionar diagramas de fases e partição de proteínas em SAB polímero-polímero. WU et al. (1996) desenvolveram um modelo baseado na teoria de Pitzer para correlação e predição do ELL em SAB tipo polímero-sal. Posteriormente, o modelo foi ligeiramente alterado (LIN et al., 2003) para tratar SAB tipo polímero-polímero na presença de proteína. A proteína foi considerada como um polímero linear adicional, o que, segundo os próprios autores, trata-se de uma simplificação excessiva. Proteínas são polímeros que alteram sua conformação estrutural e carga elétrica residual em função das condições do meio, o que dificulta consideravelmente a modelagem de soluções que as contenham. Porém o modelo foi capaz de tratar qualitativamente bem uma série de dados disponíveis em literatura, demonstrando flexibilidade e potencial de desenvolvimento. Trata-se de abordagens um pouco diferentes daquelas oriundas da teoria do reticulado,

pois os coeficientes de atividade são calculados com base em um termo de interações eletrostáticas de longa distância e na equação do virial para interações segmento-segumento a curta distância.

4.1.2.3 . Outras Aplicações

BRUIN (1999) cita produtos alimentícios em que pelo menos duas fases líquidas coexistem. Os diversos tipos de equilíbrio são importantes na determinação de propriedades físico-químicas e sensoriais dos alimentos, bem como na sua conservação. Há tempos o parâmetro atividade de água (a_w) é utilizado para se estimar a vida de prateleira de diversos produtos, principalmente secos ou desidratados quando este é o principal método de conservação. Já o ELL está presente em, por exemplo, sorvetes, sob a forma de equilíbrio entre uma fase aquosa e outra oleosa. A fase aquosa contém diversos solutos que também podem levar à formação de duas ou mais sub-fases aquosas, como proteínas e açúcares, em concentrações razoáveis .

O estudo do ELL em SABs pode ser importante sob diversos aspectos e trazer informações não apenas para aplicações em processos de separação, mas também para a conservação e o aprimoramento de características sensoriais de produtos alimentícios (BRUIN, 1999) ou simulação de processos (von STOCKAR & van der WIELEN, 1997).

4.2 . Equilíbrio Líquido-Líquido

4.2.1 . Teoria e Modelagem do ELL

Um sistema líquido apresenta separação de fases quando há uma atração entre os pares distintos suficientemente menor que entre os pares idênticos.

Trata-se aqui de, essencialmente, efeitos energéticos (entálpicos). Quando a interação é nula (sistemas ditos “atermais”) não há separação de fases, pois os sistemas tendem naturalmente à maximização da entropia. Portanto, a separação de fases leva a uma diminuição na entropia total do sistema, ou seja, as moléculas passam a dispor de poucos graus de liberdade para organizar-se e, portanto, a separação em duas ou mais fases líquidas imiscíveis indica forte desvio da idealidade (SANDLER, 1989).

O critério para estabelecimento do equilíbrio termodinâmico entre duas fases líquidas é o mesmo para o ELV: equilíbrio térmico, mecânico e de potenciais químicos. Estes últimos, expressos em termos das atividades dos componentes, são descritos por equações adequadas, cujos parâmetros são ajustados a dados experimentais por meio de regressão não-linear.

Os algoritmos de busca dos parâmetros ótimos partem da premissa que a mistura possui p fases com composições w_i^α , sendo i o número de componentes da mistura e α o número de fases presentes. Com estimativas iniciais dos parâmetros, verifica-se a igualdade de atividades entre as fases:

$$\gamma^1 w_i^1 = \gamma^2 w_i^2 = \dots = \gamma^\alpha w_i^\alpha \quad (2)$$

Esta igualdade deve ser obedecida para cada componente i em todas as fases. Como em geral as estimativas iniciais dos parâmetros não a garantem, um algoritmo de busca de parâmetros adequados é necessário.

Devido à não-linearidade na dependência dos coeficientes de atividade com a composição, múltiplos valores dos coeficientes são capazes de tornar a Equação 2 verdadeira, portanto múltiplos valores dos parâmetros das equações

para γ também o serão. O máximo que parâmetros obtidos pela Equação 2 pode fornecer é o descarte de conjuntos de valores que não obedeçam ao critério da igualdade de atividades.

Uma alternativa é a busca de parâmetros de interação que minimizem também as diferenças entre composições experimentais e calculadas, tornando dessa forma imprescindível um conjunto de dados experimentais de qualidade. Esta é uma técnica computacionalmente mais custosa, pois requer um “flash” líquido-líquido a cada iteração, além do cálculo do γ . Porém é o método de escolha pois, com suficientes dados experimentais, garante um conjunto de parâmetros de interação capaz de boas correlações e até previsões.

Outro fator complicador é a presença de mínimos locais na equação para G . Como ilustra de maneira simplificada a Figura 3, as soluções a , b e c minimizam os valores de ΔG_{mix} , porém o equilíbrio entre as fases é obtido, aproximadamente, pelas composições a e c , já que a - b e b - c não minimizam a energia total do sistema. Não há, no presente momento, consenso a respeito de um algoritmo que seja capaz de determinar os mínimos globais de G^E de modo viável em termos computacionais, portanto a técnica atual é a busca por vários mínimos locais e a escolha dos parâmetros ótimos envolve certa dose de julgamento, dado que múltiplas soluções continuam sendo possíveis.

A solução verdadeira é obtida pela tangência das retas que ligam os mínimos da curva. Como ilustram os pontos b e b' , dois mínimos locais (a e b , por exemplo) são ligados por pontos diferentes que um destes e um terceiro mínimo (b' e c). Isto também ocorre com os pontos a e c . Portanto, um algoritmo que encontre os pares (a,b) e (b',c) não necessariamente irá determinar o par correto, que é (a',c').

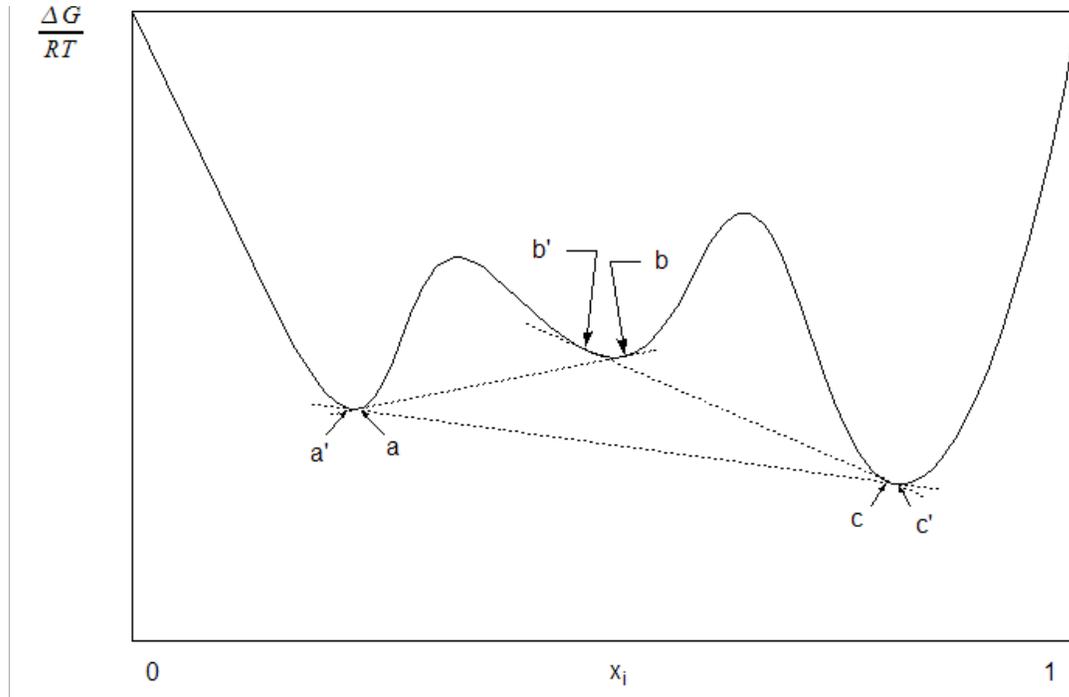


Figura 3: Diagrama ilustrativo da variação da energia livre de Gibbs excedente com a composição do sistema.

Partindo-se da ideia que os parâmetros do modelo representam uma energia de interação entre as moléculas, é de se esperar idealmente um parâmetro único por par de entidades na mistura. Em soluções reais isto não ocorre, pois as interações dependem de diversos fatores além do par em si e da temperatura. Mesmo assim, pode-se esperar um valor médio acrescido de uma variação em função desses fatores.

Para um banco de dados a uma temperatura fixa, cada diagrama de equilíbrio terá pelo menos um parâmetro de interação exclusivo. Sendo os demais parâmetros comuns a dois ou mais sistemas, a probabilidade que esses parâmetros comuns representem uma interação “verdadeira” entre as moléculas é proporcional ao tamanho do banco de dados e à qualidade destes. Encontrar o conjunto ótimo de parâmetros capaz de descrever um grande banco de dados

pode representar um grande esforço computacional, e uma boa qualidade da modelagem pode depender de quão bem um único par de parâmetros é capaz de descrever uma mesma interação em diferentes sistemas.

4.2.1.1 . Soluções Aquosas de Polímeros

Todos os sistemas aquosos bifásicos conhecidos até o momento (ou pelo menos os sistemas assim denominados) possuem polímeros em sua composição, exceto, por exemplo, os sistemas propostos por GUTOWSKI *et al.* (2003), HE *et al.* (2005) e por LI *et al.* (2005), dentre outros, que chamam de SAB sistemas formados pela mistura em água de sais comumente utilizados em SABs e um líquido iônico. Portanto, é razoável estudar-se o comportamento de soluções aquosas de polímeros, diluídas ou concentradas, antes de se abordar os SABs propriamente ditos (CABEZAS Jr., 1996).

Soluções poliméricas em geral possuem comportamento complexo. Diversos fatores inexistentes, ou de baixa importância, em misturas de substâncias de massa molar semelhante tornam-se marcantes no caso de polímeros. Soluções aquosas de polímeros também costumam apresentar comportamento diferenciado com relação a outros solventes comuns. ALEXANDRIDIS & SPONTAK (1999) estudaram o que chamaram polimorfismo estrutural de diversos co-polímeros bloco EO-PO em vários solventes, inclusive em água. É conhecido o fato que esses co-polímeros apresentam diferentes conformações estruturais em solução aquosa, em função da composição e da temperatura. Um fenômeno interessante ressaltado pelos autores é a chamada micelização, altamente dependente da temperatura e citado como causador da crescente hidrofobicidade destes polímeros com o aumento da temperatura.

COSTA et al. (2008) apresentam uma análise detalhada da aplicabilidade de diversos modelos termodinâmicos à análise de soluções poliméricas, tanto para estudos de ELV quanto ELL. Os autores concluem que o ELL é em geral melhor descrito pelo modelo de BAE et al. (1993); entretanto, não havia dentre os sistemas estudados algum contendo água como solvente.

Teoria de Flory-Huggins

Da definição de fração molar para um sistema binário $x_1 = N_1/(N_1 + N_2)$, $x_2 = N_2/(N_1 + N_2)$, observando-se que $k = R/N_A$, $N_1 = N_A n_1$ e $N_2 = N_A n_2$, pode-se derivar:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3)$$

Para uma solução ideal $\Delta H_m = 0$. Soluções em que $\Delta H_m \neq 0$, mas para as quais ΔS_m é fornecido pela equação 3, são ditas soluções regulares. Flory e Huggins obtiveram para a entalpia de mistura a seguinte relação (SANDLER, 1987):

$$\Delta H_m = z n_1 r_1 \phi_2 \Delta \omega_{12} \quad (4)$$

em que z é o número de coordenação ou número de células que são “primeiros vizinhos” de uma dada célula; r_1 representa o número de segmentos em uma molécula do soluto sob consideração, ϕ_2 é a fração volumétrica da espécie 2 na mistura e $\Delta \omega_{12}$ é a mudança na energia interna de formação de um par de segmentos distintos (polímero-solvente ou 1-2), dada pela expressão:

$$\Delta \omega_{12} = \omega_{12} - \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (5)$$

em que ω_j é a energia referente ao contato $i-j$. Torna-se claro, a partir da Equação 5, que uma solução ideal é aquela em que as energias de interação 1-1, 1-2 e 2-2 são iguais.

Os parâmetros z e $\Delta\omega_{12}$ são empíricos, sendo útil sua redefinição como um parâmetro energético único, conhecido como parâmetro de interação χ de Flory ou simplesmente parâmetro Flory, dado por:

$$\chi_{12} = \frac{zr_1\Delta\omega_{12}}{kT} \quad (6)$$

Este parâmetro é uma grandeza adimensional que caracteriza a energia de interação por molécula de solvente dividido por kT . Como a expressão indica, χ_{12} está inversamente relacionado à temperatura, mas é independente da concentração.

A expressão para entalpia de mistura pode então ser escrita pela combinação das equações 4 e 6 como:

$$\Delta H_m = kT \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad (7)$$

A energia livre de mistura torna-se então (Equações 3 e 7):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + \chi n_1 v_2) \quad (8)$$

Trata-se de uma teoria consideravelmente simples. Na prática a predição de propriedades da solução por um único valor do parâmetro de interação não é correta. A teoria é particularmente falha nos seguintes casos:

- soluções muito diluídas, em que a densidade de segmentos não é uniforme;
- variações importantes no volume de mistura (interações atrativas entre o polímero e o solvente levam a um volume de mistura negativo, por exemplo);
- ocorrência de arranjos energeticamente favoráveis no reticulado;
- dependência do parâmetro de interação com a composição.
- quando o volume ocupado por um monômero é igual ao volume ocupado por uma molécula do solvente, o que pode não corresponder bem à realidade. No caso específico de soluções estudadas neste trabalho, esta

suposição pode ser razoável para soluções dos polímeros sintéticos, cujos monômeros possuem massa molar cerca de 2,5 a 3 vezes maiores que o solvente (água); já para os carboidratos, o monômero possui massa molar cerca de uma ordem de grandeza maior, portanto uma célula do reticulado é ocupada por uma fração deste monômero e o grau de polimerização (DP) do carboidrato não pode ser tomado como base para cálculos neste nível da teoria.

Apesar dos pontos limitantes descritos, a teoria original tem boas aplicações na compreensão das propriedades da solução, principalmente no que diz respeito à predição da pressão osmótica.

UNIQUAC

Outra expressão usual para G^E é a equação UNIQUAC (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975). Neste modelo, a composição local é função do tamanho da molécula e de diferenças energéticas entre as entidades presentes.

A equação para G^E também envolve a soma de duas contribuições, uma entrópica relativa às diferenças entre formas e tamanhos moleculares, e uma entálpica representando as interações energéticas entre as moléculas (SANDLER, 1987). Em termos matemáticos:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{comb}^E}{RT} + \frac{G_{res}^E}{RT} \quad (9)$$

em que:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (10)$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (11)$$

θ_i = fração de área da espécie i = $x_i q_i / \sum x_j q_j$

$$\phi_i = \text{fração de volume da espécie } i = x_i r_i / \sum x_j r_j$$

r_i = parâmetro de volume da espécie i ;

q_i = parâmetro de área da espécie i ;

$$\ln \tau_{ij} = \frac{-(u_{ij} - u_{jj})}{RT}$$

Este último termo é a medida das diferenças energéticas entre as entidades. O modelo UNIQUAC baseia-se na teoria do reticulado, portanto está presente o termo z (número de coordenação) que é uma medida do número de vizinhos próximos, ou seja, entidades com que a molécula sob consideração interage. z normalmente não é um parâmetro ajustável e seu valor é, em geral, fixado em 10.

Em termos de coeficiente de atividade as expressões são modificadas para:

$$\ln y_i^{(comb)} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (12)$$

$$\ln y_i^{(res)} = -q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (13)$$

$$l_i = (r_i - q_i)z/2 - (r_i - 1)$$

UNIFAC

Por fim há, entre os diversos modelos termodinâmicos disponíveis, o UNIFAC (FREDENSLUND et al, 1975). Matematicamente semelhante ao UNIQUAC, transforma as interações energéticas entre moléculas em interações entre grupos funcionais, que nada mais são que grupamentos químicos descritores das moléculas. Desta forma abre-se a possibilidade de prever o comportamento de sistemas experimentalmente desconhecidos, tendo por base o

conhecimento das interações entre os grupos funcionais que podem representá-lo.

Neste modelo a parte entrópica é semelhante à do UNIQUAC. A parte entálpica é modificada para representar o coeficiente de atividade residual em função das interações entre os grupos funcionais, e não entre as moléculas como um todo. A expressão torna-se:

$$\ln \gamma_i^{(res)} = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (14)$$

O termo $\ln \Gamma_k$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k na mistura, calculado como:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (15)$$

em que:

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n}$$

x_m = fração molar do grupo m na mistura

Q_m = parâmetro de área superficial do grupo m

$$\psi_{mn} = \exp \left[\frac{-(u_{mn} - u_{nn})}{kT} \right] = \exp \left[\frac{-a_{mn}}{T} \right]$$

4.2.2 . Modelagem do ELL de SAB

A modelagem dos dados experimentais obtidos segue a linha adotada por trabalhos anteriores (SILVA & MEIRELLES, 2000; SILVA & MEIRELLES, 2001; MONTEIRO FILHO et al., 2002). Os programas utilizados permitiram a abordagem considerando-se a polidispersão da maltodextrina, no caso do modelo Flory-Huggins, ou a variação na temperatura de equilíbrio do sistema e a polidispersão, no caso do modelo UNIQUAC.

As equações para coeficiente de atividade adotadas já são de uso tradicional. A UNIQUAC (UNiversal QUAsi-Chemical, ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975) é um modelo bem estabelecido que trata as moléculas como um todo, usando o conceito de contribuição de grupos apenas para cálculo dos parâmetros de área e volume das moléculas em solução. Derivada desta, a UNIFAC (UNiquac Functional-group Activity Coefficient, FREDENSLUND et al., 1975) estende o conceito a todo o cálculo do coeficiente de atividade, tratando a solução de moléculas como uma solução de grupos funcionais.

Ao longo do tempo, várias modificações surgiram a partir das formas originais destas equações, em vista de limitações que foram observadas. As mais usuais acrescentam termos às equações, de forma a levar em consideração efeitos ignorados ou mal estimados pelas formulações originais, como por exemplo interações eletrostáticas, dissociações parciais no caso de substâncias iônicas ou efeitos de forma e tamanho não considerados pela parte combinatorial da molécula, como no caso de soluções poliméricas.

Uma modificação proposta recentemente para a equação UNIQUAC foi a sugerida por ALVAREZ JULIÁ et. al. (2004). Os autores argumentam que os parâmetros do modelo não são independentes, pois no caso do termo $\ln \tau_{ij}$, que engloba as energias individuais das moléculas, deve-se observar a restrição $u_{ij} = u_{ji}$, e portanto $\sum(\Delta u_{ij} - \Delta u_{ji}) = 0^1$, o que representa maior consistência termodinâmica dos parâmetros obtidos.

Em geral modificações nas equações UNIFAC/UNIQUAC para abordagem

1 $\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ji}$. P. ex., num sistema ternário, o somatório seria:
 $\Delta u_{12} + \Delta u_{13} + \Delta u_{31} - \Delta u_{21} - \Delta u_{32} - \Delta u_{13} =$
 $= (u_{12} - u_{22}) + (u_{13} - u_{33}) + (u_{31} - u_{11}) - (u_{21} - u_{11}) - (u_{32} - u_{22}) - (u_{13} - u_{33}) = 0$

de sistemas poliméricos são do tipo inclusão de um termo de volume livre na parte combinatorial da molécula e, no caso da UNIFAC, redefinição de grupos funcionais e estimativa de novos parâmetros de interação. Vários modelos de volume livre são sugeridos, mas em geral trata-se de expressões do tipo diferença entre as densidades dos componentes puros e de suas misturas binárias, ou então diferenças entre os volumes molares dos líquidos puros e seus volumes molares de esfera rígida (volumes de van der Waals).

A primeira sugestão do uso de termos de volume livre para correção do cálculo de coeficientes de atividade em soluções poliméricas foi feita por OISHI & PRAUSNITZ (1978). Outra dessas equações é a EFV (Entropic Free-Volume) (ELBRO et al., 1990). Outras modificações acrescentam o termo de volume livre como contribuição ao coeficiente de atividade total. Uma modificação comumente utilizada que se encontra dentro desta linha é a chamada UFV (Unifac Free-Volume), que usa um termo obtido da equação de estado de Flory. De modo geral todas essas equações têm em comum com a UNIFAC original o termo residual do coeficiente de atividade, significando que parâmetros de interação obtidos por uma versão deveriam ser possíveis de utilização por outras, o que não acontece necessariamente. KANNAN et al. (2005) sugerem outro tipo de expressão baseada na função de partição de van der Waals, mostrando resultados consideravelmente melhores para soluções aquosas de polímeros.

Uma outra modificação sugerida mais recentemente em literatura é a consideração de interações ditas de segunda ordem. Também trata-se de modificações essencialmente no termo entrópico, mas algumas acrescentam expressões ao termo entálpico como a proposta por ABILDSEKOV et al. (1996). A

argumentação desses autores, e de outros que sugerem esse tipo de modificação, é a possibilidade de diferenciar-se isômeros como, por exemplo, o 2-metilpentano e o 3-metilpentano, indistinguíveis pelo modelo original, às custas de parâmetros de interação adicionais.

No caso de sistemas aquosos contendo carboidratos há alguns trabalhos dignos de nota. PERES & MACEDO (1996, 1997, 1999) têm sugerido modificações para as equações UNIQUAC/UNIFAC específicas para sistemas contendo açúcares. A modificação resume-se à parte combinatorial, sendo a sugerida por LARSEN et al. (1985) com a alteração proposta por KIKIC et al. (1991). Entretanto, no caso da UNIFAC, aqueles autores consideram os parâmetros de interação entre grupos que não participam das moléculas de carboidratos como nulos, o que deixa apenas a cargo dos demais parâmetros correlacionar os dados experimentais utilizados.

SPILOTIS & TASSIOS (2000) sugerem uma versão modificada da equação UNIFAC, mas trata-se na verdade apenas da introdução de novos grupos funcionais e reajuste de parâmetros, sem mencionar alterações na própria equação. Porém, diversos tipos de dados foram levados em consideração durante a modelagem, como solubilidade em solvente único ou mistura de solventes, equilíbrio líquido-vapor, temperatura de solidificação e equilíbrio líquido-líquido, o que delimita consideravelmente a busca por parâmetros e exige muito maior esforço computacional, mas os torna mais confiáveis. No trabalho citado, parâmetros de interação para grupos preexistentes foram os de MAGNUSSEN et al. (1981).

Um fator em geral pouco observado é a influência de grupos terminais da

molécula. Acredita-se que normalmente esta influência é pequena em comparação com o restante da molécula por se tratar de polímeros. Entretanto, pontes de hidrogênio podem se formar em número bem maior nessas extremidades que na parte central da molécula, sendo este efeito notável em soluções aquosas de PEGs, especialmente os de baixa massa molar, porém ainda significativos em moléculas maiores (YU et al., 1993). Estes autores citam ainda que, pelo menos para o modelo UNIFAC por eles proposto, o ajuste de parâmetros com bancos de dados envolvendo ELV e ELL resulta em boas previsões para o ELV de soluções de PEGs, porém que a representação simultânea de ambos os tipos de equilíbrio não foi viável.

Dados experimentais para os tipos de sistemas pesquisados há em quantidade razoável na literatura, incluindo os gerados dentro deste grupo de trabalho (SILVA & MEIRELLES, 2000; SILVA & MEIRELLES, 2001; MONTEIRO FILHO et al., 2002). Portanto, deve ser possível, com esforços teórico e computacional adequados, obter-se boa representação de dados de ELL para sistemas aquosos bifásicos com as equações UNIQUAC ou UNIFAC devidamente modificadas, com parâmetros de interação realmente representativos de sistemas ausentes no banco de dados da regressão. SABs já foram também abordados sob ponto de vista termodinâmico por alguns autores (HARTOUNIAN & SANDLER, 1991; VAN DER WIELEN & RUDOLPH, 1999; PESSOA FILHO, 2002) mas em relação aos relatos de dados experimentais, poucos trabalhos são encontrados na literatura recente sobre o assunto.

4.2.2.1 . Polidispersão

Dentre as várias classificações disponíveis para polímeros em geral, a que

interessa a este trabalho refere-se à presença, em uma mesma mistura, de moléculas de diferentes tamanhos, porém com mesma unidade monomérica, que se chama tradicionalmente de polidispersão. Neste caso, pode-se distinguir os polímeros em dois tipos: monodispersos e polidispersos.

Polímeros monodispersos são aqueles cujas moléculas possuem idêntica quantidade de unidades monoméricas. São exemplos de polímeros monodispersos as proteínas íntegras e os ácidos nucleicos.

Já os polímeros polidispersos são uma mistura de cadeias de diferentes tamanhos, apesar das moléculas contarem todas com a mesma base monomérica. A depender da aplicação, esta peculiaridade pode trazer efeitos marcantes sobre o comportamento do polímero polidisperso. Em geral, todos os polímeros sintéticos e boa parte dos naturais (exceto os citados acima) são polidispersos, embora os primeiros possam ser obtidos, de acordo com a técnica de fabricação, dentro de limites estreitos de massas molares.

A polidispersão é citada em literatura como fator a ser considerado em estudos de partição de compostos em SAB. PICÓ et al. (2006) analisaram a partição de substâncias-modelo em sistemas tipo PEG-sal, em que o PEG era na verdade uma mistura de dois polímeros de diferentes massas molares, gerando diferentes massas médias. O coeficiente de partição das substâncias-modelo, definido de modo equivalente à Equação 1, foi estudado em função de diferentes dispersões do PEG, e os autores concluíram que há uma dependência significativa entre estas variáveis.

Medidas de Dispersão

Sendo a maioria dos polímeros polidispersos, deve-se buscar um modo de

quantificar esta polidispersão. Os meios mais tradicionais para isto empregam determinações da distribuição de massas molares dos polímeros.

- Massa Molar Média ponderada pela Quantidade de Matéria (M_n)

Matematicamente, em uma mistura de moléculas poliméricas polidispersas, a probabilidade P_i de uma molécula escolhida ao acaso apresentar massa molar M_i é dada por:

$$P_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^n N_j} \quad (16)$$

em que N_i é a quantidade de matéria do composto i . Note-se que P_i representa a fração molar da molécula i na mistura. A massa molar média ponderada pela quantidade de matéria é definida como a soma do produto de todas as probabilidades pelas respectivas massas molares:

$$M_n = \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{\sum_{j=1}^n N_j} \right) M_i = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \times M_i}{\sum_{j=1}^n N_j} \quad (17)$$

Esta expressão pode ser resumida a:

$$M_n = \sum_{i=1}^n x_i \times M_i \quad (18)$$

O valor M_n é portanto uma média aritmética, representando a razão entre a massa total de moléculas presentes pelo número total de moléculas. Muitas medidas termodinâmicas são baseadas no número de moléculas presentes no sistema e portanto dependem do valor de M_n . Exemplos são as propriedades coligativas, como a pressão osmótica e a depressão do ponto de congelamento. Em geral, o valor de M_n é determinado por análises que envolvem os grupos

terminais das moléculas.

- Massa Molar Média ponderada pela Fração Mássica (M_w)

Neste caso, a probabilidade Q_i da molécula de massa M_i ser encontrada ao acaso na mistura é ponderada pela respectiva massa molar:

$$Q_i = \frac{N_i \times M_i}{\sum_{j=1}^n N_j \times M_j} \quad (19)$$

que é a fração mássica de i na mistura. A fórmula para M_w é derivada então como:

$$M_w = \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i \times M_i}{\sum_{j=1}^n N_j \times M_j} \right) M_i = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \times M_i^2}{\sum_{j=1}^n N_j \times M_j} \quad (20)$$

Simplificando:

$$M_w = \sum_{i=1}^n w_i \times M_i \quad (21)$$

Determinação dos Valores M_n e M_w

Uma das técnicas analíticas mais usuais para determinação de M_n e M_w é a análise por cromatografia de permeação em gel (*gel permeation chromatography* – GPC). Uma solução, geralmente aquosa, do polímero cuja massa molar média deseja-se determinar é submetida a escoamento sobre um leito poroso. Os poros do leito possuem dimensões comparáveis às moléculas do polímero, que penetram nesses poros tão mais profundamente quanto menor for seu “tamanho”, ou seja, sua massa molar. Com isso, têm seu movimento progressivamente retardado ao longo do escoamento de modo inverso à massa molar e procede-se, assim, a uma separação das moléculas por esta característica.

Qualquer propriedade da solução polimérica que seja dependente da concentração será afetada por esta separação, visto que as frações estarão presentes em diferentes quantidades. Uma delas é o índice de refração, o que permite a quantificação dos componentes presentes no final da corrida cromatográfica por meio de curva de calibração adequada.

Através do conhecimento dos valores de M_n e M_w pode-se obter uma estimativa do chamado índice de polidispersão do polímero (IP), que é quantitativamente definido como a razão M_w/M_n . Quanto maior, mais polidisperso é o polímero.

Polímeros razoavelmente polidispersos introduzem um fator complicador na modelagem termodinâmica, já que cada componente da mistura polidispersa influi de modo diferenciado no equilíbrio entre as fases. Portanto, em geral é necessário introduzir na modelagem este efeito.

Como se trata de uma distribuição de componentes, duas opções são viáveis para expressá-la matematicamente: inserir uma expressão algébrica descritiva da distribuição no modelo termodinâmico (como p. ex. em HU et al., 1995), ou reduzir a distribuição aproximadamente contínua de componentes para um pequeno número de pseudo-componentes, tornando-a tratável de maneira discreta. Em geral, visto a simplicidade e o menor esforço computacional, a segunda opção é preferencialmente adotada.

Antes da descrição da abordagem por pseudo-componentes propriamente dita, faz-se necessária uma introdução sobre fórmulas de quadratura.

Uma quadratura é uma expressão matemática simples que visa aproximar uma integral de difícil solução analítica por meio de combinações lineares de

valores em pontos discretos da própria função (KIUSALAAS, 2005).

Matematicamente:

$$\int_b^a w_T(x) f(x) dx = \sum_j A_j f(x_j) \quad (22)$$

em que $w_T(x)$ é uma função peso e $f(x)$ qualquer função que se deseja aproximar. A_j são pesos discretos. Uma característica interessante das quadraturas em geral é que não há necessidade de se tomar abscissas x_j igualmente espaçadas, como no caso de outras aproximações, tornando-as mais versáteis.

As quadraturas mais conhecidas são as de Gauss. Cada qual com sua particularidade, são relativamente mais fáceis de manipulação matemática que os problemas que normalmente representam. Baseiam-se em certas propriedades de polinômios ortogonais, que são polinômios definidos por:

$$(p_i(x), p_j(x)) = 0, \text{ para } i \neq j \quad 23$$

e

$$(p_i(x), p_j(x)) \neq 0, \text{ para } i = j \quad 24$$

A expressão

$$(f, g) = \int_a^b w_T(x) f(x) g(x) dx \quad 25$$

define o produto escalar entre f e g , e $w_T(x) \geq 0$ e contínua em $[a, b]$ é a função peso. Esta função peso define os tipos de polinômios ortogonais adotados na quadratura. Por exemplo, os polinômios de Legendre são obtidos pelo produto escalar:

$$(f, g) = \int_{-1}^1 f(x) g(x) dx \quad 26$$

em que a função peso assume o valor constante $w_T(x) = 1$.

Substituindo-se a Equação 26 na Equação 22 obtém-se:

$$\int_{-1}^1 f(x)g(x)dx = \sum_j f(x_j)g(x_j) \quad (27)$$

No caso específico, que é a aproximação de uma curva de distribuição de massas molares, sabe-se de antemão que esta curva é semelhante à distribuição normal ou de Gauss. De posse dos dados cromatográficos, observa-se entretanto que a curva experimental possui algumas discrepâncias em relação à distribuição gaussiana, como a presença de mais de um máximo local. Dessa forma, aproxima-se a distribuição real pela soma de várias curvas teóricas, cujas médias, que são as raízes dos polinômios de Legendre associados, correspondem aos pseudo-componentes representativos da mistura, ou seja, estas médias são as próprias massas molares desses pseudo-componentes. Em geral, cerca de 10 pseudo-componentes são suficientes para expressar com precisão as distribuições desejadas.

KANG & SANDLER (1988) utilizaram uma metodologia semelhante para estudo de sistemas PEG + Dextrana. A quadratura empregada foi a de Gauss-Hermite e a distribuição de massas molares foi aproximada pela função de Lansing-Kraemer. Os autores também utilizaram a equação UNIQUAC para modelagem termodinâmica dos dados experimentais.

4.2.2.2 . Efeito da Temperatura

São frequentes em literatura referências à sensibilidade de diversos SAB a variações de temperatura. Alguns autores buscam utilizar esta característica como auxiliar no desenvolvimento de processos extrativos.

O grupo de trabalho do Prof. Folke Tjerneld, da Universidade de Lund (Suécia), trabalha há mais de uma década com sistemas sensíveis à temperatura

(HARRIS et al., 1991). A estratégia básica é a formação de um sistema bifásico a uma dada temperatura com partição do composto desejado, coleta da fase rica neste composto, alteração da temperatura com formação de novo sistema bifásico e concentração do composto, purificação do composto e recuperação dos reagentes utilizados. Com base nesta técnica, é possível obter-se até 90% de recuperação do polímero empregado e purificar-se a substância de interesse a partir de uma solução mais concentrada que pela técnica usual.

Este grupo, entretanto, utiliza co-polímeros EO-PO aleatórios (“random”), formados pela co-polimerização simultânea de ambos os monômeros e sem uma ordem definida na molécula. RABELO et al. (2004) estudaram a partição de bromelina em sistemas água+co-polímero bloco EO-PO, cuja formação de fases foi obtida por ajuste da temperatura. Os autores verificaram a dependência tanto do coeficiente de partição como da temperatura do ponto de névoa com a fração de EO e da massa molar do polímero.

No caso dos co-polímeros bloco, sabe-se que um comportamento mais constante (e complexo) é observado: a formação de micelas. Este fenômeno tem origem na flexibilidade da molécula e nas diferentes afinidades da região central e das extremidades pelo solvente. ALEXANDRIDIS & HATTON (1995), CHOI et al. (1998), CHOWDRY et al. (1999), DESAI et al. (2002), RABELO et al. (2004), TADA et al. (2004) discutem este efeito.

4.3 . Objetivos Propostos

Com base na revisão bibliográfica apresentada, os seguintes objetivos foram propostos para esta tese de doutorado:

1. investigar a formação de sistemas aquosos bifásicos compostos por carboidratos de baixo custo (glicose, maltose ou maltodextrinas, em substituição à dextrana) e polímeros sintéticos compostos por unidades monoméricas de PO e EO, ou apenas PO;
2. investigar os efeitos da massa molar e da razão entre monômeros EO/PO, assim como o efeito da temperatura, sobre os diagramas de equilíbrio supra-mencionados;
3. caracterizar a dispersão dos componentes polidispersos e segregação entre fases;
4. complementar os dados experimentais dos sistemas aquosos bifásicos mencionados acima com dados de equilíbrio líquido-líquido binário água-polímero sintético e dados de atividade de água em sistemas binários e ternários contendo os mesmos tipos de compostos;
5. com os dados gerados nos itens anteriores, investigar a modelagem dos sistemas aquosos bifásicos empregando diferentes equações para o cálculo dos coeficientes de atividade (Flory-Huggins, UNIQUAC e UNIFAC) e incluindo o efeito da polidispersão do polímero natural e da temperatura de equilíbrio do sistema.

Com o cumprimento das proposições, espera-se principalmente contribuir para a ampliação do banco de informações sobre SABs tipo polímero sintético + carboidrato + água, bem como tratar termodinamicamente os dados obtidos.

Ressalte-se que não foram encontradas referências em literatura para SABs contendo glicose ou maltose como componentes individuais. Encontrou-se apenas uma referência a sistemas contendo co-polímeros EO-PO aleatórios (“random”) e maltodextrina, sem entretanto utilizar-se os dados para modelagem termodinâmica. Para tal, geralmente utiliza-se sistemas contendo PEG e Dextrana.

5. Material e Métodos

5.1. Material

5.1.1. Reagentes

Para a preparação dos sistemas de fases utilizados neste estudo foram utilizados os seguintes reagentes, todos conforme recebidos dos respectivos fabricantes:

- Co-polímeros bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, de diversas razões EO/PO e massas molares. A Tabela 2 ilustra as principais características dos polímeros utilizados;
- Glicose (Merck & Co., Inc., USA);
- Maltose (Merck & Co., Inc., USA);
- Maltodextrinas de dextrose equivalentes nominais 10 (designação comercial MD 1910), 14 (MD 1914) e 20 (MD 1920) (Corn Products Brasil, Mogi Guaçu, SP, Brasil).

Foram determinadas as umidades dos reagentes por meio de titulação com reagente de Karl Fischer (polímeros) ou liofilização (glicose, maltose e maltodextrinas). Esta umidade foi considerada no momento da preparação dos sistemas. A metodologia Karl Fischer não se mostrou adequada à avaliação de umidade dos carboidratos devido à baixa solubilidade destes em metanol.

Não foram utilizados polímeros contendo exclusivamente EO (PEGs) pois há em literatura uma quantidade razoável de dados sobre este tipo de sistema (ALBERTSSON, 1971) em comparação com os sistemas propostos.

Tabela 2: Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e teor de EO (% m/m) dos polímeros sintéticos utilizados neste trabalho.

Polímero	% de EO						
	0	10	20	30	40	50	80
PPG 400 ^c	400						
PPG 725 ^a	725						
PPG 1200 ^c	1200						
PPG 2000 ^c	2000						
CP 10/1100 ^a		1100					
CP 10/1925 ^b		1925					
CP 10/2000 ^a		2000					
CP 10/2800 ^a		2800					
CP 20/2100 ^b			2100				
CP 30/4400 ^a				4400			
CP 30/5800 ^a				5800			
CP 40/2450 ^b					2450		
CP 40/2900 ^a					2900		
CP 50/1900 ^a						1900	
CP 80/8400 ^a							8400

^aAldrich Chemistry, USA

^bOxiteno S/A, Mauá, SP, Brasil

^cFluka Chemicals, USA

5.1.2. Equipamentos

Os equipamentos necessários às análises realizadas estão listados a seguir:

- Liofilizador: EZ-Dry Model, FTS System, USA;
- Polarímetro: Perkin Elmer Model 343 Polarimeter, USA;
- Centrífuga Termostática: Jouan BR4i, França;
- Banho Termostático: Cole-Parmer Polystat Model 12101-05, USA;
- Higrômetro: Aqualab CX-2, Decagon Devices, USA;
- Cromatógrafo: Varian Model 9095, Varian Associates, USA.

5.2. Metodologia

5.2.1. Preparo dos Sistemas

Os sistemas foram preparados de acordo com a metodologia desenvolvida anteriormente (MONTEIRO FILHO et al., 2001). Os reagentes foram adicionados gravimetricamente a um tubo de ensaio, em quantidades adequadas a um dado ponto de mistura. Optou-se pela não utilização de soluções-estoque pois, além de evitar-se um erro de diluição, as soluções de maltodextrina possuem limitada vida útil. Após agitação vigorosa para dissolução e mistura dos componentes do sistema, os tubos foram centrifugados a 4.000g por cerca de 20 minutos na centrífuga termostaticada.

Tabela 3: Sistemas utilizados neste trabalho

Polímero	Binário	Glicose	Maltose	MD 1910	MD 1914	MD 1920
CP10/1.100	T	S	S	S3	S3	S3
CP50/1.900	-	-	-	S	S	S
CP10/2.000	T	-	-	-	-	-
CP10/2.800	T	-	-	-	-	-
CP40/2.900	Aw	-	-	S	S, T	S, Aw
CP30/4.400	-	-	-	-	-	-
CP30/5.800	-	-	-	-	-	-
CP80/8.400	Aw	-	-	S	S	S
CP10/1.925	T	P	P	-	-	-
CP20/2.100	Aw	S	S	S	P, T	P
CP40/2.450	Aw	-	-	S	P, T	P, Aw
PPG 400	Aw	P	P	-	S, Aw	S
PPG 725	T	P	P	-	P	-
PPG 1000	-	P	P	-	-	-
PPG 1200	-	P	P	-	-	-
PPG 2000	-	S	-	-	-	-

S: sistemas determinados neste trabalho a 298,15 K (total: 21 sistemas);

S3: sistemas trifásicos;

P: sistemas previamente determinados (MONTEIRO FILHO, 2001);

Aw: sistemas utilizados para medidas de atividade de água;

- : sistemas descartados (não formam fases ou de difícil manipulação);

T: sistemas determinados a diferentes temperaturas (total: 10 sistemas).

Após centrifugação, os tubos permaneceram em banho termostático (precisão de $\pm 0,1$ K) por pelo menos 8 horas. Neste momento, com a observação de interface nítida e fases límpidas, considerava-se os sistemas em equilíbrio termodinâmico. Dados anteriores indicam que este tempo é suficiente para que o equilíbrio seja atingido. Foram preparadas as soluções aquosas descritas na Tabela 3.

Note-se pela Tabela 3 que, apesar da quantidade razoável de sistemas que não puderam ser preparados, há dados suficientes para observação dos efeitos desejados e também para estimativa de parâmetros com qualquer modelo para coeficientes de atividade.

5.2.2. Determinações Experimentais

Após atingido o equilíbrio termodinâmico, amostras das fases foram coletadas por meio de seringas descartáveis e agulhas adequadas. Primeiramente, amostras da fase superior foram coletadas; logo em seguida o restante da fase superior foi removido e então amostras da fase inferior foram coletadas. Durante a introdução da agulha coletora na fase inferior, uma pequena bolha de ar era mantida na ponta da agulha e eliminada antes do início da sucção. Este procedimento visava minimizar a contaminação desta amostra com resíduos da fase superior.

As medidas experimentais foram realizadas por meio das seguintes técnicas:

Água: liofilização. O aparelho utilizado possui regulagem fixa de pressão e temperatura da câmara de condensação, cujos valores são, respectivamente, 80 mTorr (0,93 Pa) e -40 °C (233,15 K).

Carboidrato: polarimetria. As amostras foram diluídas quantitativamente em água destilada ou em mistura apropriada de água destilada e etanol, no caso de fases ricas em polímeros de baixa solubilidade em água pura. Foi preparada uma curva de calibração com cada componente óticamente ativo; as amostras das fases sofreram diluição para que o teor de açúcar medido estivesse dentro da faixa utilizada na curva de calibração. O aparelho estava equipado com lâmpada de mercúrio, cujo comprimento de onda é 589 nm, e célula de leitura conectável a banho termostático, sendo as medidas feitas à temperatura padronizada de 25 °C, em que foram obtidas as curvas de calibração.

Polímeros: obtidos por diferença.

5.3. Atividade de Água

5.3.1. Preparo das Soluções

As amostras para medida de atividade de água foram preparadas gravimetricamente em balança analítica. Os reagentes foram utilizados conforme recebidos dos fabricantes. As umidades dos reagentes foram determinadas por meio de titulação segundo a técnica de Karl Fischer (polímeros sintéticos) ou liofilização (carboidratos).

Foram preparadas soluções-estoque dos polímeros para medida direta da atividade de água. As soluções de maltodextrina foram preparadas sob demanda, dada sua sensibilidade à degradação microbiana.

5.3.2. Determinações Experimentais

As determinações de a_w foram realizadas no higrômetro eletrônico conforme instruções constantes no manual do usuário. O instrumento foi acoplado ao banho termostático (precisão de $\pm 0,1$ K) e previamente calibrado com água pura e

soluções saturadas de cloreto de sódio, sulfato de potássio e cloreto de lítio, cujas a_w são conhecidas com precisão. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

5.4. Cromatografia de Permeação em Gel

Para determinação da massa molar média e do índice de polidispersão das Maltodextrinas utilizadas, bem como da segregação dos componentes entre as fases dos sistemas analisados, utilizou-se a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). A montagem experimental envolveu o uso de três colunas cromatográficas e uma pré-coluna ou coluna-guarda (Micropak, Varian Associates, Inc., USA), cujas características estão indicadas na Tabela 4. Foram montadas em série crescente por faixa de exclusão da massa molar. O equipamento foi previamente calibrado com curva adequada para carboidratos cujo monômero é a glicose.

Tabela 4: Características das colunas cromatográficas utilizadas.

Coluna	Exclusão (g/mol)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)
G 3000 PW	$6 \cdot 10^4$	30	0,75
G 4000 PW	1000 a $7 \cdot 10^5$	30	0,75
G 6000 PW	$5 \cdot 10^5$ a $5 \cdot 10^7$	30	0,75
Pré-Coluna	-	7,5	0,75

A fase móvel utilizada foi água destilada e deionizada (Milli-Q Plus, Millipore Corporation, USA), com vazão de 1,0 mL/min. A detecção foi feita por refratometria (Varian Model R14, Varian Associates, Inc., USA).

Alternativamente, DOKIC et al. (1998) sugerem a determinação da massa molar média tendo-se como base o valor $DE(\%)$, normalmente fornecido pelo fabricante, através da relação:

$$DE(\%) = \frac{180}{MM} \times 100 \quad (28)$$

Como se trata de uma reação de oxirredução e uma das extremidades da molécula é redutora, considerando-se a ausência de ramificações o valor $DE(\%)$ expressa a massa de carboidratos redutores presentes em relação à massa total. A Equação 29 é dedutível a partir deste raciocínio, suprimindo-se uma molécula de água não removida durante a polimerização:

$$DP = \frac{111,11}{DE(\%)} \quad (29)$$

em que DP é o chamado “grau de polimerização”, ou seja, o número de resíduos de glicose polimerizados na molécula de maltodextrina. O DP está diretamente relacionado à massa molar pela expressão da Equação 30:

$$MM = 162 \times DP + 18 \quad (30)$$

em que MM é a massa molar do carboidrato. AVALTRONI et al. (2004) também utilizam esta relação para cálculo da massa molar média em função do DP .

A Equação 29 pode ser corrigida considerando-se que, se “ n ” resíduos de glicose são polimerizados (ou seja, $DP = n$), remove-se $n-1$ moléculas de água. Uma relação mais precisa entre DP e $DE(\%)$ pode ser escrita como:

$$DP = \frac{1000 - DE(\%)}{9 DE(\%)} \quad (31)$$

Utilizando-se as expressões 30 e 31, obteve-se os valores de DP e MM encontrados na Tabela 15 do capítulo “Resultados e Discussão”.

5.5. Cálculo de Desvios nos Dados Experimentais de ELL

Durante a obtenção dos diagramas de fases, cada linha de amarração representou dois pontos de mistura experimentais, preparados em tubos de ensaio

distintos, e as composições foram obtidas pela média dos dados mensurados. Cada curva binodal foi preparada a partir de, pelo menos, 4 linhas de amarração, sendo que uma delas foi obtida a partir de três pontos de mistura independentes. Para este ponto de mistura foram calculados a média e o desvio-padrão experimentais das composições, e este desvio-padrão foi assumido como o verdadeiro para todos os pontos de mistura, visto que sua preparação seguia exatamente o mesmo protocolo dos demais. As composições obtidas por medida direta foram as referentes ao carboidrato e à água, sendo o polímero obtido por diferença; portanto, o desvio-padrão na fração de polímero foi considerado como a soma dos desvios-padrão das outras duas composições. O desvio-padrão é um valor que pode ser utilizado como incerteza experimental (EURACHEM/CITAC, 2000).

Dada a indisponibilidade de um teste de consistência para o ELL, todos os dados aqui apresentados foram submetidos a um balanço de massa para confirmação dos resultados; além disso, utilizou-se a técnica de MARCILLA *et al.* (1995) para confirmação da precisão das medidas experimentais. Os autores desenvolveram a técnica para estudo de sistemas contendo duas fases líquidas, utilizada satisfatoriamente com ELL de sistemas graxos (RODRIGUES *et al.*, 2006). O procedimento de MARCILLA *et al.* (1995) realiza um balanço de massa super-determinado, em que duas incógnitas são calculadas a partir de três equações de balanço possíveis e o sistema é resolvido iterativamente até que a melhor solução possível seja obtida. Se, neste caso, a solução ainda assim é insatisfatória, a linha de amarração é descartada.

5.5.1. Sensibilidade da Metodologia Utilizada

Neste trabalho, sensibilidade é definida como a menor variação nas concentrações medidas possível de ser detectada pela técnica. A sensibilidade engloba, portanto, os desvios-padrão experimentais e a resolução dos aparelhos de medida utilizados.

A medida polarimétrica é uma leitura diretamente relacionável à composição em termos da substância quantificada (carboidrato), por meio de curva de calibração, portanto sua exatidão depende apenas da resolução do aparelho. Já a liofilização é uma medida indireta do teor de umidade, cuja exatidão dependerá, portanto, não só da resolução do equipamento envolvido (balança), mas também de sua reprodutibilidade (precisão).

Para o polarímetro, determinou-se que, para desvio-padrão de $0,004^\circ$ e legibilidade de $0,0005^\circ$ na leitura dos dados, correspondiam às variações nas concentrações dos carboidratos conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Resolução do Polarímetro para os Diferentes Carboidratos.

Carboidrato	Varição Mínima Detectável (% m/m)
Glicose	0,708
Maltose	0,357
MD 1920	0,526
MD 1914	0,699
MD 1910	0,204

Já para o liofilizador optou-se por utilizar o desvio-padrão de análise de amostras com teor de umidade bem conhecido. Verificou-se que o aparelho foi capaz de determinar teores de umidade da ordem de até $(0,5 \pm 0,07)\%$ em massa,

sendo então este valor adotado como referência. Por fim, a variação na determinação do polímero sintético foi considerada como a soma das variações dos outros componentes do sistema. Cada linha de amarração, portanto, terá um valor de erro experimental associado.

As determinações de a_w foram feitas em triplicata e o desvio-padrão dos resultados foi calculado. O fabricante do equipamento fornece o valor de $\pm 0,003$ como faixa de precisão, que foi somada ao desvio-padrão obtido a partir das medidas experimentais.

5.6. Modelagem do Equilíbrio Líquido-Líquido

5.6.1. Ajuste de Parâmetros dos Modelos Termodinâmicos

Os dados experimentais obtidos foram utilizados para ajuste de parâmetros de interação com diferentes modelos para coeficientes de atividade em soluções líquidas. Este ajuste é feito por meio de regressão não-linear, em que os valores experimentais e calculados pelo modelo são comparados e conjuntos de parâmetros são iterativamente variados objetivando-se a mínima diferença global entre as medidas realizadas e o cálculo do modelo.

Para ajuste de parâmetros dos modelos Flory-Huggins e UNIQUAC com polidispersão, bem como do modelo UNIQUAC com a restrição sugerida por ALVAREZ JULIÁ et al. (2004), utilizou-se software específico escrito em linguagem FORTRAN® por PESSOA FILHO (2002). O software trata cada sistema independentemente, e a função objetivo a ser minimizada está expressa na Equação 32.

$$S = \frac{\sum_n^N \sum_i^{K-1} \sqrt{\left[\left(w_{i,n}^{I,ex} - w_{i,n}^{I,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{II,ex} - w_{i,n}^{II,calc} \right)^2 \right]}}{4N} \quad (32)$$

em que $w_{i,n}$ é a fração em massa do componente i na linha de amarração n , I e II representam as fases I e II, N é o número de linhas de amarração, ex e $calc$ dados experimentais e calculados, respectivamente.

Os parâmetros são alterados de acordo com o método Simplex de Nelder e Mead, sendo o critério de parada que o passo para a próxima geração de parâmetros seja menor que um valor preestabelecido.

Para os modelos UNIQUAC e UNIFAC originais, utilizou-se software desenvolvido por STRAGEVITCH e D'ÁVILA (1997). Neste caso, foi possível incorporar o efeito da temperatura por meio de variação linear dos parâmetros em função desta. A função objetivo a ser minimizada, expressa na Equação 33, incorpora os erros experimentais, bem como um índice para cada sistema, permitindo tratar vários sistemas num mesmo banco de dados.

$$S = \frac{\sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \sqrt{\left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{I,ex} - w_{i,n,m}^{I,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^I}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{II,ex} - w_{i,n,m}^{II,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{II}}} \right)^2 \right]}}{4N} \quad (33)$$

Neste caso, m indica o grupo de dados e σ é o erro experimental na medida do componente. A busca de parâmetros ótimos é feita através de um método também baseado no Simplex e o critério de parada é que a variação no valor da função objetivo entre duas iterações seja menor que um valor fornecido no início do cálculo.

5.6.1.1. Atividade de Água

O ajuste de parâmetros com base nos dados de a_w utilizou também

software desenvolvido por PESSOA FILHO (2002), e a função objetivo utilizada é a expressa pela equação 34.

$$S = \frac{\sum_n^N \sqrt{(aw_n^{ex} - aw_n^{calc})^2}}{N} \quad (34)$$

em que aw_n^{ex} é o valor experimental do ponto n para um dado sistema e aw_n^{calc} é o valor calculado pelo modelo durante o ajuste. N é o número de pontos experimentais.

6. Resultados Experimentais e Modelagem

6.1. Dados Experimentais

6.1.1. Dados de Atividade de Água em Sistemas Binários e Ternários

Os dados de atividade de água para as soluções binárias e ternárias aqui apresentados são referentes ao projeto de iniciação científica FAPESP nº 05/50096-8, conduzido pela então aluna de graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP Natália D. D. Carareto, orientada pelo Prof. Dr. Antonio José de A. Meirelles e co-orientada pelo autor desta tese.

Inicialmente os dados experimentais foram obtidos seguindo-se um planejamento fatorial completo, com pontos centrais e axiais, em função de dois fatores: temperatura e composição do sistema. Esta análise preliminar teve por objetivo estimar o comportamento dos sistemas em função dos fatores, determinando-se a região de maior variação dos dados. Os resultados obtidos permitiram o ajuste de um modelo estatístico válido, observando-se o efeito significativamente maior da composição. Note-se que este tipo de modelo não é adequado a conclusões termodinâmicas, servindo apenas para a análise preliminar proposta e para verificação da qualidade das medidas experimentais. Os resultados encontram-se no Anexo I, associados aos respectivos gráficos.

Numa segunda etapa, dados adicionais foram obtidos apenas em função da composição do sistema, em quantidade suficiente para a modelagem termodinâmica. Os resultados experimentais são apresentados nas Figuras 52 a 60 do Anexo I e respectivas tabelas de dados, e foram retirados do relatório de iniciação científica de CARARETO (2005). A temperatura foi descartada como fator devido ao maior interesse em avaliar-se a variação na a_w em função da

composição do sistema. Observe-se, entretanto, que a temperatura é uma grandeza de influência significativa, conforme ressaltado no referido relatório de IC.

O gráfico na Figura 4 compara a redução na a_w em função da concentração de soluções de PPG 400 e de PEG 400 (NINNI et al., 1999). Note-se a atividade de água praticamente constante até w_{pol} da ordem de 0,7 para o PPG 400, o que torna marcante a diferença entre os sistemas na região de w_{pol} entre 0,4 e 0,9. Outra comparação pode ser feita entre CP 80/8400 e PEG 8000 (NINNI et al., 1999) (Figura 5), polímeros de massas molares razoavelmente próximas. Neste caso nota-se que ambos reduzem muito pouco a a_w , o que é de certa forma esperado para polímeros sintéticos, sendo que o PEG 8.000 possui capacidade de

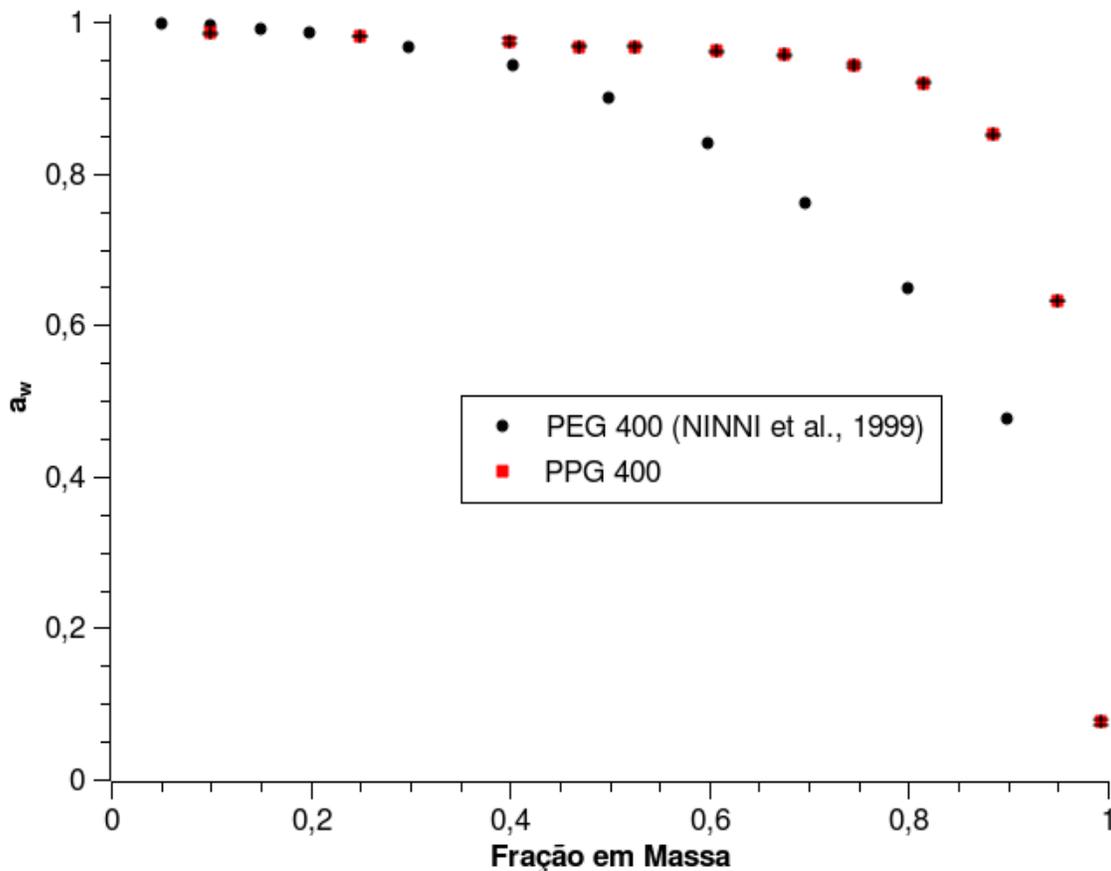


Figura 4: Comparação de a_w de polímeros sintéticos: soluções de PPG 400 e PEG 400 (NINNI et al., 1999).

redução da a_w ligeiramente superior, pela massa molar 5% menor e pela ausência de grupos oxipropileno.

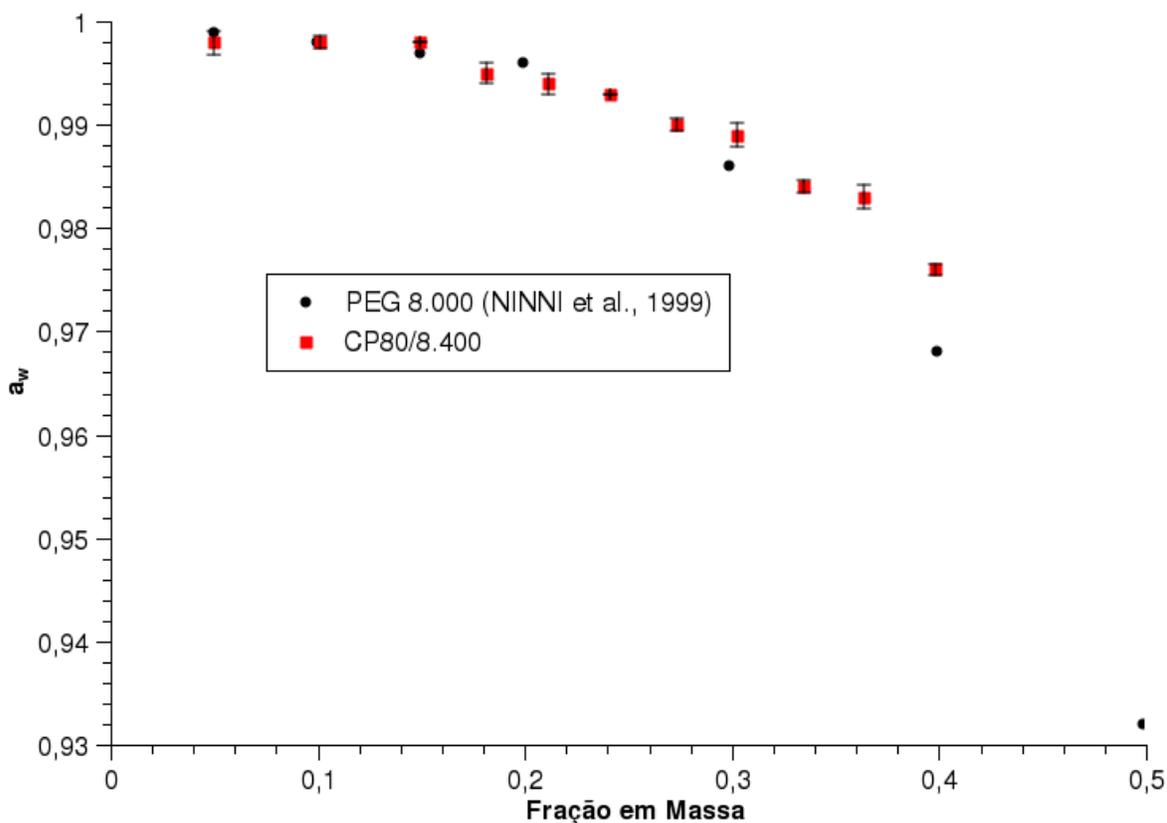


Figura 5: Comparação da a_w de polímeros sintéticos: soluções de CP80/8.400 e PEG 8.000 (NINNI et al., 1999).

Esta observação que os polímeros estudados não reduzem a a_w como os PEGs de massa molar idêntica é aproximadamente geral. Atribui-se isto à presença de grupos oxipropileno na molécula, mais hidrofóbicos que os grupos oxietileno, pois a diferença entre os monômeros é a presença de uma carboxila adicional no grupo oxipropileno. Essa interação relativamente menos atrativa leva à observação de separação de fases líquidas com menores concentrações dos reagentes no preparo de SABs.

Comparando-se os polímeros sintéticos utilizados neste trabalho, nota-se

comportamentos diferenciados na redução de a_w . Observando-se a Figura 6, aparentemente não há diferença na redução de a_w entre CP 40/2.450 e CP 40/2.900, significando que a diferença da ordem de 15% na massa molar não exerce efeito notável.

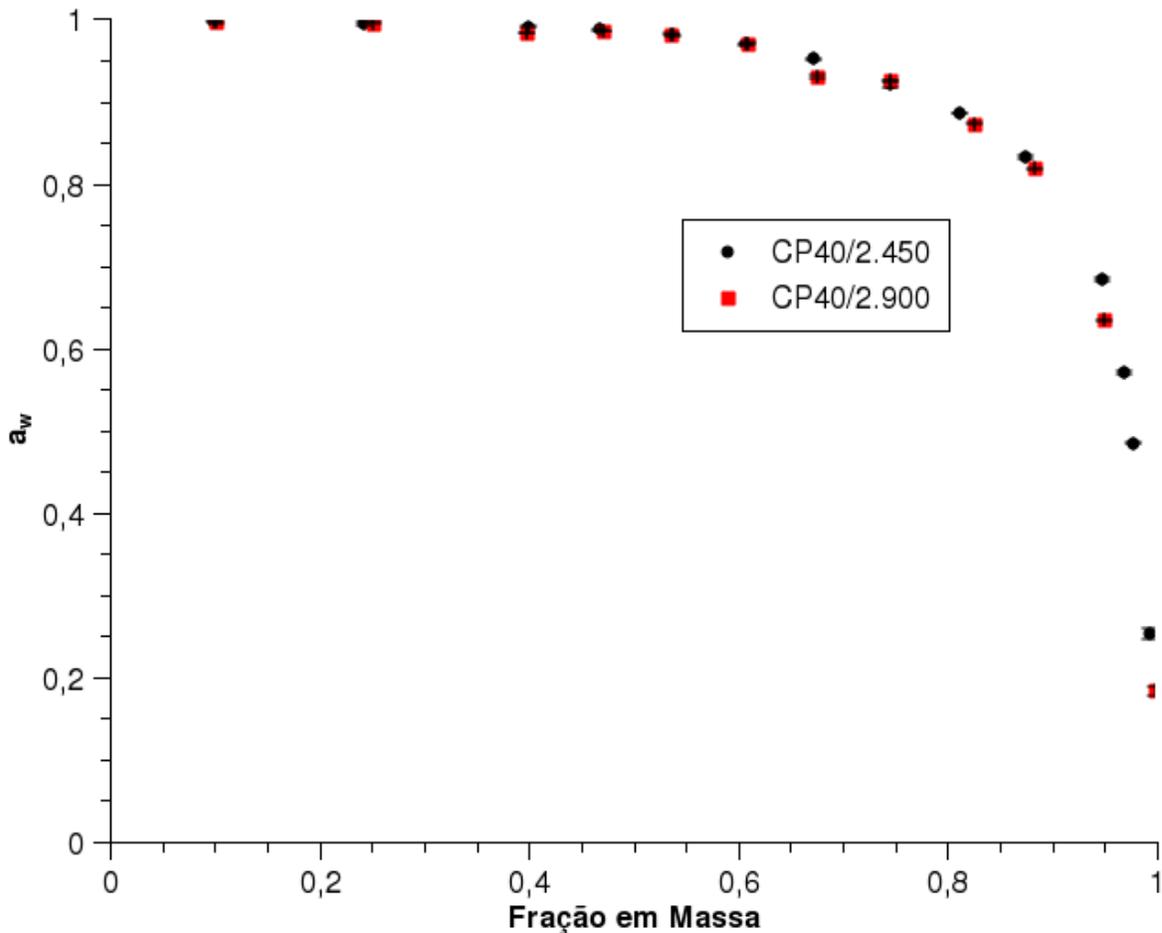


Figura 6: Comparação da a_w de polímeros sintéticos: soluções de CP40/2.450 e CP40/2.900.

Entretanto, comparando-se CP 40/2.450 com CP 20/2.100 (Figura 7), com diferença de massas molares da mesma ordem (14%), percebe-se uma redução maior da a_w na faixa de fração polimérica entre 0,7 e 0,85 para o polímero de maior massa molar, porém não da mesma ordem das substâncias ilustradas na

Figura 4. Conclui-se, destes dados ilustrados, que o grupo oxietileno é consideravelmente mais efetivo que o do grupo oxipropileno na redução da a_w , e que o efeito da massa molar é muito pouco perceptível.

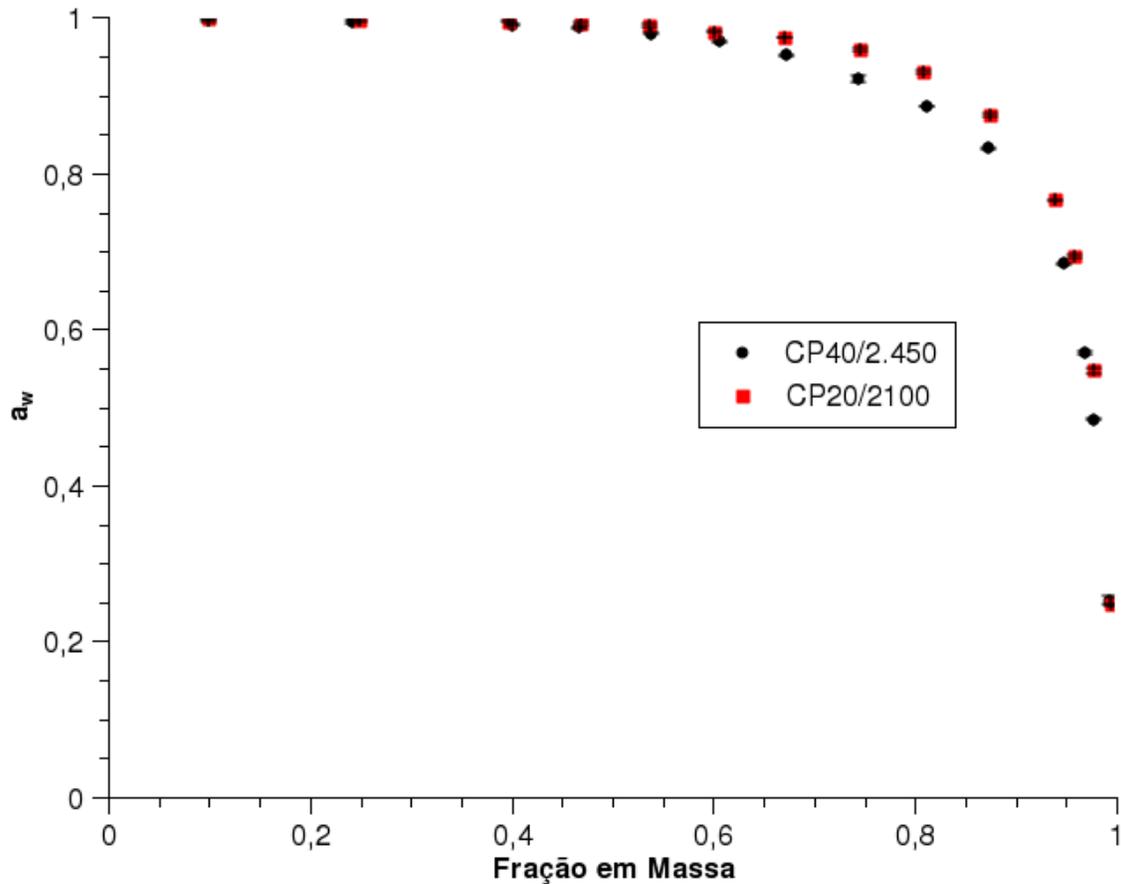


Figura 7: Comparação entre reduções na a_w entre CP20/2.100 e CP40/2.450.

Uma comparação entre as Maltodextrinas utilizadas (Figura 8) revela que essas substâncias contribuem pouco para a redução da a_w da solução. O efeito da massa molar média também é pouco perceptível, havendo diferença apenas entre MD 1920 e as demais. Entre MD 1914 e MD 1910 não há diferença notória.

Uma diferença destes dados com relação aos demais é a queda da a_w relativamente acentuada até a fração mássica ao redor de 0,2, que em seguida estabiliza-se (na verdade eleva-se ligeiramente) até w_{MD} por volta de 0,35 e torna

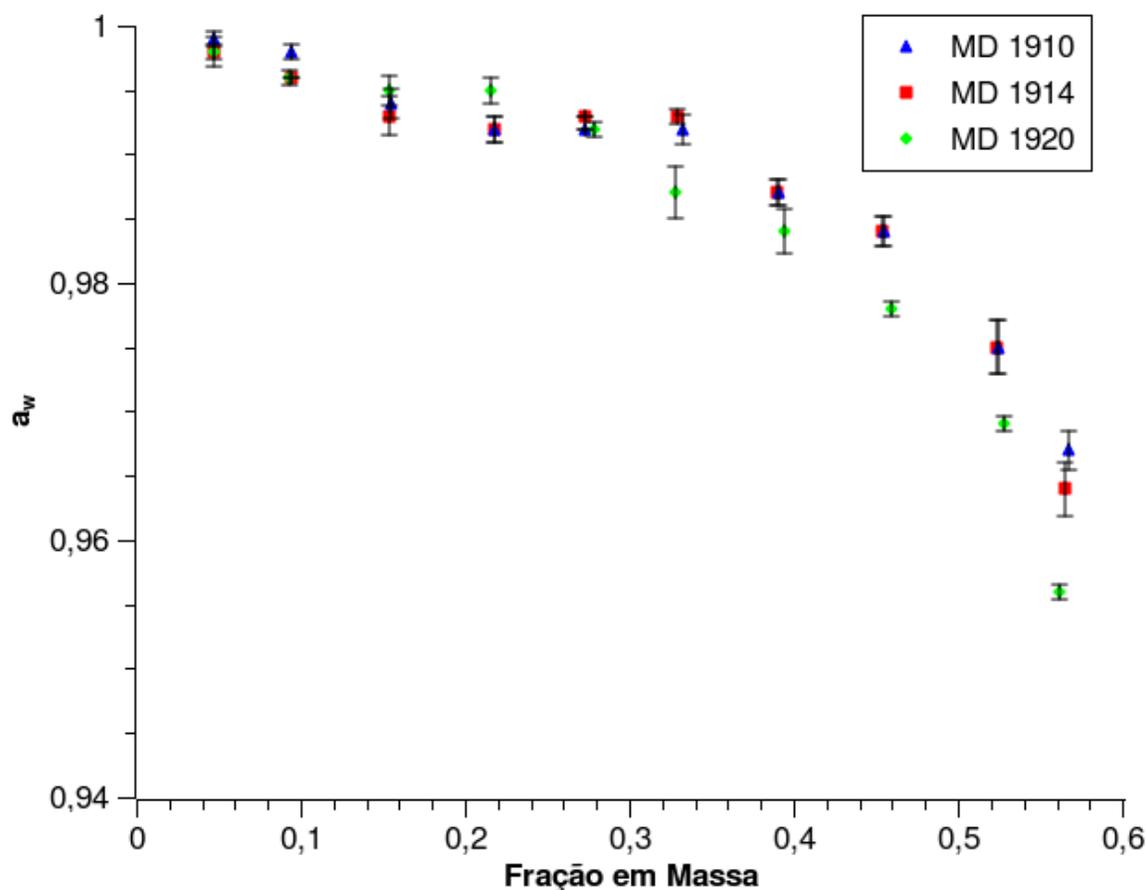


Figura 8: Comparação entre reduções na a_w entre maltodextrinas.

novamente a reduzir-se. Este efeito foi mais acentuado nas Maltodextrinas de média e grande massa molar, e está associado a separação de fases. Como isto não foi observado experimentalmente, atribui-se este fato a tempo insuficiente de solubilização ou variação devida à troca de aparelho de medida durante a realização dos experimentos. Não se utilizou maiores concentrações de Maltodextrinas devido à solubilização trabalhosa do carboidrato neste ponto, pela formação de uma solução muito viscosa.

Também estudou-se o comportamento da a_w em alguns sistemas ternários Água+Polímero Sintético+Carboidrato, na região monofásica. Estes dados foram utilizados principalmente para aferição da qualidade do ajuste de parâmetros de

interação do modelo Flory-Huggins, conforme descrito no tópico sobre Modelagem Termodinâmica.

Os dados ternários demonstram uma redução muito pequena da a_w em composições monofásicas, em concordância com os dados de ELIASSI & MODARRESS (2001). Desta observação, conclui-se que o equipamento disponível não se mostra adequado ao tipo de medida pretendido, pois destina-se a medidas rápidas na indústria. Os autores acima citados obtiveram, por meio de osmometria, valores de a_w com uma casa adicional de resolução, comparativamente a este trabalho, o que permitiu a observação de comportamentos não distinguíveis aqui. As Tabelas 6, 7 e 8 ilustram os valores de a_w obtidos para os sistemas ternários estudados. Note-se a ausência de valores da a_w abaixo de 0,97. Apesar das massas molares semelhantes, o sistema CP40/2.450 + MD 1920 apresentou valores de a_w inferiores aos do sistema CP40/2.900 + MD 1920.

Tabela 6: Valores experimentais de a_w para o sistema CP40/2.450 + MD 1920 + Água.

w_{pol}	w_{md}	a_w	D. P.
0,0496	0,2314	0,991	1,15E-003
0,0247	0,2768	0,985	1,00E-003
0,0745	0,1359	0,989	1,00E-003

Tabela 7: Valores experimentais de a_w para o sistema PPG 400 + MD 1914 + Água.

w_{pol}	w_{md}	a_w	D. P.
0,1041	0,1851	0,989	2,00E-003
0,0507	0,2871	0,989	2,52E-003
0,0248	0,3805	0,982	1,00E-003
0,0506	0,2847	0,984	1,53E-003
0,1504	0,1339	0,982	1,00E-003
0,1505	0,1880	0,979	0,00E+000

Tabela 8: Valores experimentais de a_w para o sistema CP40/2.900 + MD 1920 + Água.

W_{pol}	W_{md}	a_w	D. P.
0,0258	0,2417	0,991	1,15E-003
0,0781	0,1930	0,991	1,00E-003
0,0251	0,2832	0,985	1,53E-003
0,0503	0,1864	0,988	5,77E-004
0,1005	0,1382	0,989	5,77E-004

6.1.2. Modelagem Termodinâmica

Na parte de modelagem termodinâmica, observou-se que o modelo UNIFAC não forneceu bons resultados na predição dos dados, usando tabelas de parâmetros de interação disponíveis em literatura (GMEHLING et al., 1982; BALSLEV & ABILDSKOV, 2002). Essa inadequação provavelmente tem origem nos mesmos pontos levantados quanto à modelagem do ELL de sistemas ternários, discutida no item correspondente adiante, mas há também o aspecto levantado por ABREU et al. (1999), que aponta a predição de separação de fases em soluções poliméricas apenas com o termo combinatorial da equação UNIQUAC, que é o mesmo para a UNIFAC.

Observando-se a Figura 9, pode-se notar que, para a faixa de massas molares de polímero entre 0 e 0,014, o modelo prediz a separação de fases líquidas mesmo com parâmetros de interação nulos. ABREU et al. (1999) propõe uma correção do termo combinatorial pela renormalização dos parâmetros de área superficial e volume dos grupos. Com isso, é necessária uma nova estimativa de parâmetros de interação, mas, neste caso, não se adotou esta estratégia.

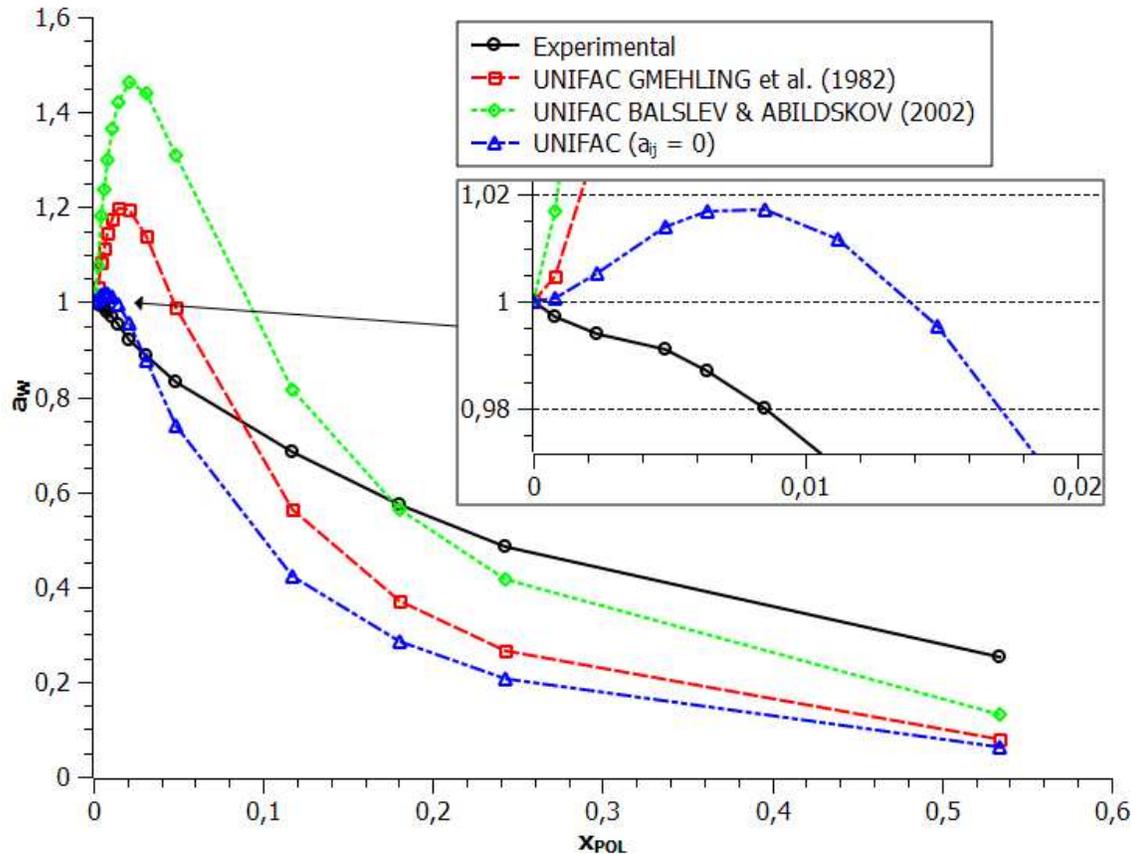


Figura 9: Dados experimentais de atividade de água para soluções aquosas de CP40/2.450 e predição pelo modelo UNIFAC.

Outro modelo testado foi o de Flory-Huggins. Este, apesar de sua relativa simplicidade, é capaz de descrever adequadamente soluções poliméricas como discutido anteriormente. Necessita entretanto de parâmetros de interação ajustados em função dos dados experimentais, possuindo portanto limitada capacidade preditiva.

Diferentemente do ELL de sistemas ternários, a descrição matemática dos sistemas estudados quanto à a_w envolveu a otimização de parâmetros de interação apenas em função de dados para sistemas binários e estimativas a partir de dados de ELL de sistemas ternários. Esta proposta teve por objetivo verificar a

validade de se estimar o comportamento de soluções complexas a partir de dados relativamente mais simples. Outro objetivo foi a avaliação da aplicabilidade de parâmetros oriundos do ELV para estimativas de ELL, a ser discutida adiante.

Para estes objetivos, alguns dados experimentais adicionais se fizeram necessários. Os volumes molares dos reagentes líquidos puros foram obtidos a partir dos dados experimentais de densidade a 298,15 K, enquanto para os reagentes sólidos puros à mesma temperatura utilizou-se metodologia de contribuição de grupos (ELBRO et al., 1991). Os resultados obtidos estão listados na Tabela 9.

As estimativas feitas com este modelo foram consideravelmente superiores às obtidas com a equação UNIFAC. Obteve-se boas correlações para os dados experimentais listados nas Tabelas 6 a 8 deste capítulo e 31 a 39 do Anexo I, demonstrando maior adequação deste ao tipo de sistemas estudados.

Tabela 9: Volumes específicos adotados para uso com o modelo Flory-Huggins.

Substância	Vol. molar (cm ³ /mol)	Densidade (g/cm ³)	Vol. Específico (cm ³ /g)
CP10/1.925	1886,5	1,030	0,980
CP20/2.100	1974	1,070	0,940
CP40/2.450	2278,5	1,070	0,930
PPG 400	453,47	1,010	0,990
CP10/1.100	1080,55	1,018	0,982
CP50/1.900	1866,4	1,018	0,982
CP40/2.900	2761,9	1,050	0,952
CP10/2.800	2750,49	1,018	0,982
CP10/2.000	1988,07	1,006	0,994
CP30/4.400	4373,76	1,006	0,994
Glicose ^a	86,92	2,071	0,483
Maltose ^a	208,36	1,641	0,609
MD 1920 ^a	570,1	1,556	0,643
MD 1914 ^a	841,41	1,632	0,613
MD1910 ^a	1022,28	1,761	0,568
CP80/8.400 ^a	7635,82	1,108	0,903

^aValores obtidos pelo método GCVOL (ELBRO et al., 1991).

Os valores dos parâmetros F-H obtidos por regressão a partir dos dados de a_w dos sistemas binários estão listados na Tabela 10. Observe-se que o parâmetro $\chi_{CP80/8.400-H2O}$ possui um valor muito mais negativo que os demais parâmetros. Tal valor deve-se provavelmente à técnica numérica empregada, pois a adoção de valores semelhantes aos demais gera desvios pouco diferentes. Adotou-se então o valor -10 K^{-1} para o referido parâmetro.

Tabela 10: Parâmetros F-H para sistemas binários polímero/carboidrato + água.

Componente 2	$\chi_{H2O-Comp2}$	Desvio Médio (%)
CP20/2.100	-1,09	3,07
CP40/2.450	-2,26	6,76
PPG 400	0,82	2,87
CP50/1.900	-2,95	4,99
CP40/2.900	-5,33	6,24
CP80/8.400	-3886,09	1,07
MD 1910	-4,88	0,21
MD 1914	-3,95	0,19
MD 1920	-3,58	0,19

Por não haver ajuste de parâmetros em função de dados para sistemas ternários, foi necessário um método para estimativa do parâmetro representativo da interação polímero sintético – carboidrato. Para tal, utilizou-se a Equação 35, sugerida por KANG & SANDLER (1987).

$$\chi_{MD-POL} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{v_{MD}}} + \frac{1}{\sqrt{v_{POL}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{1 - \phi_w^C} \right) \quad (35)$$

em que v_i é a razão entre os volumes molares do componente i e do solvente, e ϕ_w^C é a fração volumétrica da água no ponto crítico do sistema bifásico correspondente. De acordo com esta equação foram obtidos os seguintes valores

para os parâmetros polímero sintético – carboidrato, conforme mostra a Tabela 11:

Tabela 11: Parâmetros F-H para sistemas ternários calculados pela Equação 35.

Interação	$\chi_{\text{MD-POL}}$
CP40/2.900 + MD 1920	0,079798
CP40/2.450 + MD 1920	0,084933
PPG 400 + MD 1914	0,17648

Houve predições razoavelmente precisas para os sistemas ternários estudados. Note-se que a Equação 35 não é capaz de fornecer valores negativos do parâmetro, o que pode representar uma limitação em seu uso. As Tabelas 12 a 14 indicam os resultados obtidos.

Tabela 12: Comparação de a_w experimental e calculado pelo modelo Flory-Huggins para o sistema aquoso CP40/2.900 + MD 1920, a 25°C.

W_A	$W_{\text{CP40/2.900}}$	W_{MD1920}	a_w experimental	a_w F.-H.	Desvio (%)
0,73	0,03	0,24	0,991	0,9833	0,8
0,69	0,03	0,28	0,985	0,9752	1,0
0,76	0,05	0,19	0,988	0,9845	0,4
0,73	0,08	0,19	0,991	0,9842	0,7
0,76	0,1	0,14	0,989	0,9812	0,8

Tabela 13: Comparação de a_w experimental e calculado pelo modelo Flory-Huggins para o sistema aquoso CP40/2.450 + MD 1920, a 25°C.

W_A	$W_{\text{CP40/2.450}}$	W_{MD1920}	a_w experimental	a_w F.-H.	Desvio (%)
0,72	0,05	0,23	0,991	0,9925	0,2
0,7	0,03	0,28	0,985	0,9873	0,2
0,79	0,08	0,14	0,989	0,9921	0,3

Tabela 14: Comparação de a_w experimental e calculado pelo modelo Flory-Huggins para o sistema aquoso PPG 400 + MD 1914, a 25°C.

W_A	W_{PPG400}	W_{MD1914}	a_w experimental	a_w F.-H.	Desvio (%)
0,71	0,1	0,19	0,989	0,9882	0,1
0,59	0,03	0,38	0,982	0,9853	0,3
0,66	0,05	0,29	0,984	0,9892	0,5
0,72	0,15	0,13	0,982	0,9842	0,2
0,66	0,15	0,19	0,979	0,9783	0,1

6.1.3. Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários Água + Polímero Sintético

Os resultados obtidos para ELL de sistemas binários água + polímero sintético mostram tendências distintas entre os diferentes polímeros estudados. Foram avaliados polímeros que exibiam comportamento bifásico em solução aquosa a temperaturas próximas das utilizadas para preparação dos diagramas de ELL dos sistemas ternários. Outros polímeros não exibiram tal comportamento a temperaturas entre 0,0 °C e 50,0 °C, ou então sua solução aquosa era de difícil manipulação. Os diagramas de fases e respectivos dados experimentais encontram-se no Anexo I, nas páginas 195 a 203, Figuras 63 a 67. Vale ressaltar que a estimativa dos pontos críticos foi feita por regressão de uma curva qualquer que apresentasse bom ajuste aos dados experimentais.

O polímero PPG 725 (Figura 63), exibe um comportamento pouco simétrico, com variação pronunciada na composição da fase polimérica frente à da fase aquosa. O ponto crítico foi estimado em aproximadamente 7 °C.

Pode-se observar que o polímero CP10/1.100 (Figura 64), diferentemente dos demais, exibiu uma curva de solubilidade praticamente simétrica. Para este

polímero o ponto crítico foi estimado em 28 °C.

O polímero CP10/1.925 (Figura 65) também exibe certa assimetria, sendo a variação na composição da fase superior mais pronunciada que a fase inferior. O ponto crítico foi estimado em cerca de 1 °C.

Um comportamento interessante foi observado com o polímero CP10/2.000 (Figura 66), que exibiu um diagrama de fases aparentemente com pontos críticos superior e inferior. Era de se esperar um diagrama semelhante ao obtido para o CP10/1.925, pois as massas molares e teor de EO de ambos são bastante próximos, mas esta expectativa não se confirmou. Como possuem estruturas moleculares semelhantes, é possível que os demais polímeros aqui analisados exibam tal comportamento, conhecido como “vidro de relógio” (“hourglass”), porém análises em uma faixa de temperaturas mais ampla devem ser feitas para confirmar esta suposição. O ponto crítico da solução água + CP10/2.000 foi estimado em aproximadamente 12 °C.

Inversamente aos anteriores, o polímero CP10/2.800 (Figura 67) mostrou composição praticamente invariante da fase superior, enquanto a fase inferior variou razoavelmente. O ponto crítico situou-se em aproximadamente 0 °C.

A Figura 10 apresenta uma análise comparativa para os sistemas binários compostos pelos polímeros CP10/1.925 e CP10/2.000, em que pode-se observar o comportamento das fases ricas em polímero praticamente idêntico, enquanto as diferenças entre os polímeros tornaram-se mais evidentes nas fases ricas em água.

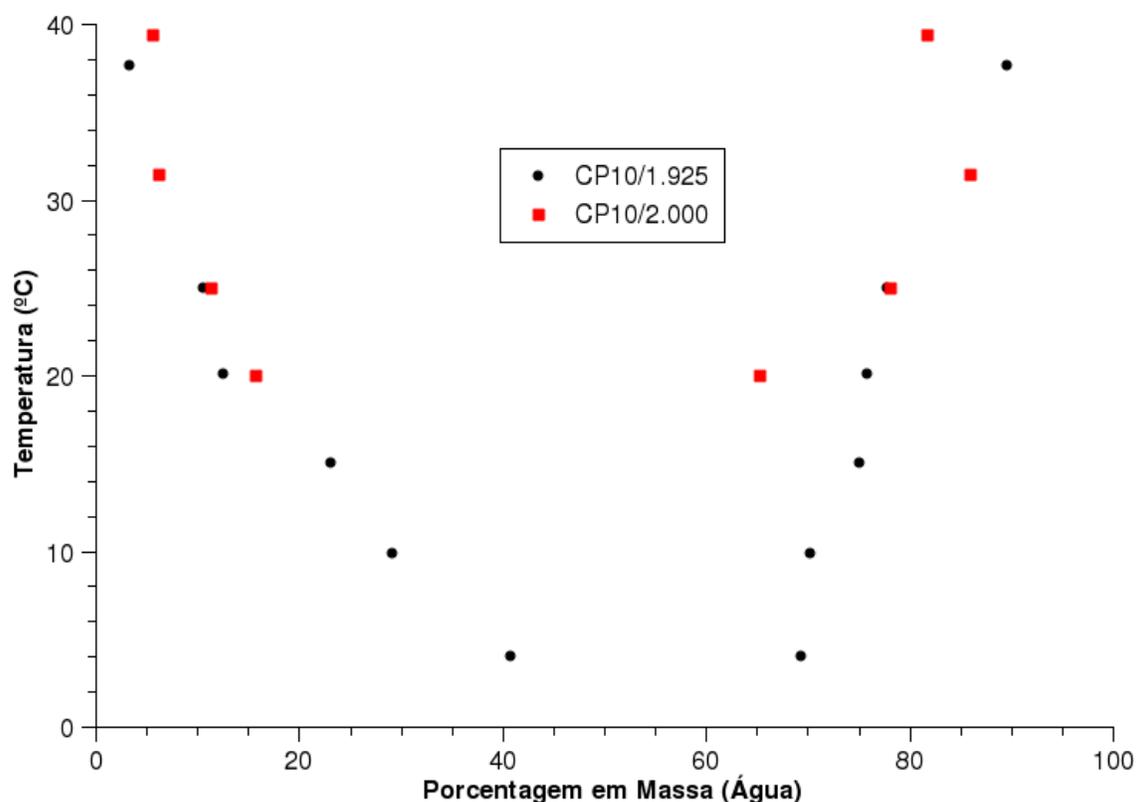


Figura 10: Comparativo do ELL de sistemas binários Água + CP 10/2.000 e Água + CP 10/1.925.

Conclui-se portanto que, com o aumento da massa molar, uma fração constante de grupos EO tem reduzida sua capacidade de manter a molécula em solução a uma dada temperatura, ou seja, o aumento da massa molar reduz a solubilidade do polímero. A Figura 11 mostra a análise comparativa para os sistemas compostos por CP10/1.100, CP10/2.000 e CP 10/2.800.

Outra observação interessante foi a inversão de fases observada durante a preparação dos diagramas. Todos os sistemas binários estudados apresentaram este fenômeno, em que, a partir de uma determinada temperatura, as fases aquosa e polimérica permutavam entre superior e inferior.

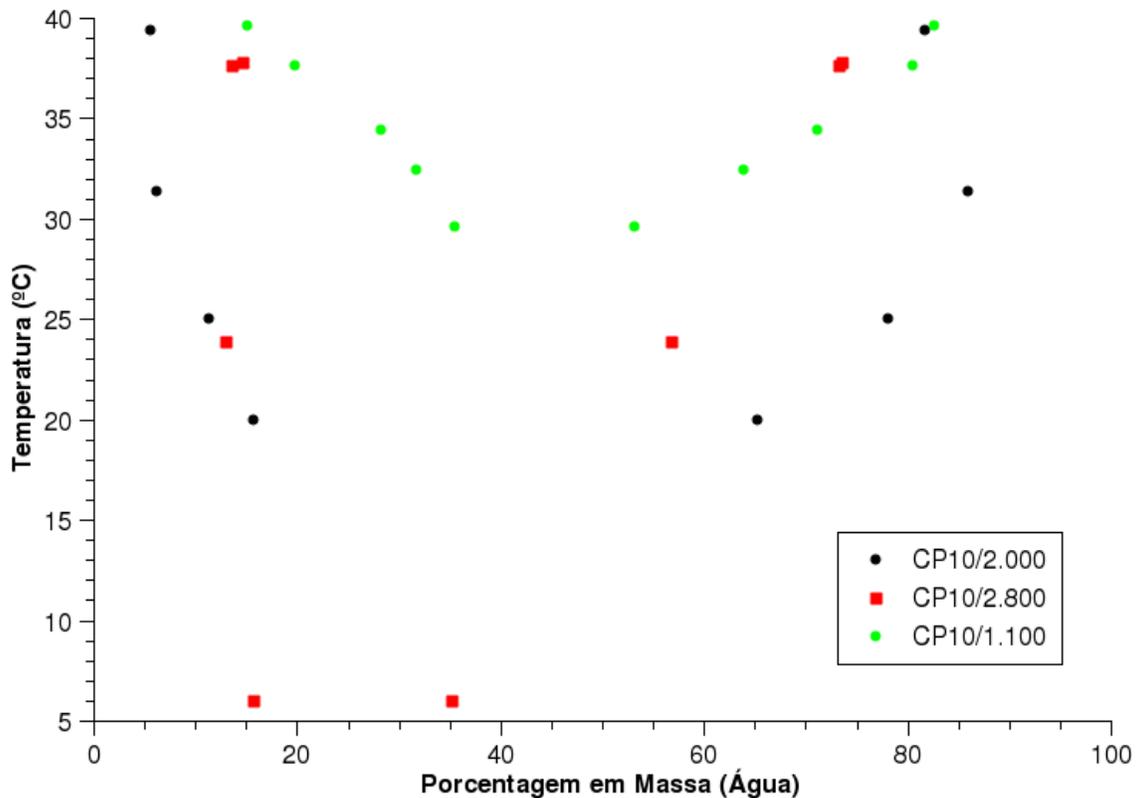


Figura 11: Comparativo de diagramas de fases de sistemas binários Água + Polímeros Sintéticos.

Comparando-se os pontos críticos estimados em função da massa molar, observa-se uma aparente tendência entre os co-polímeros, exceto pelo CP10/1925. Os demais co-polímeros apresentaram pontos críticos inferiores localizados sobre uma mesma reta decrescente em função da massa molar. Estes resultados levam a crer num comportamento não-habitual do CP10/1.925 por motivo ainda não esclarecido pelos dados experimentais disponíveis. Já o PPG 725 apresentou ponto crítico também fora desta reta, devido certamente à ausência de grupos oxietileno na molécula. A Figura 12 apresenta os pontos críticos estimados, bem como uma reta representativa dos três co-polímeros cujo comportamento está concordante.

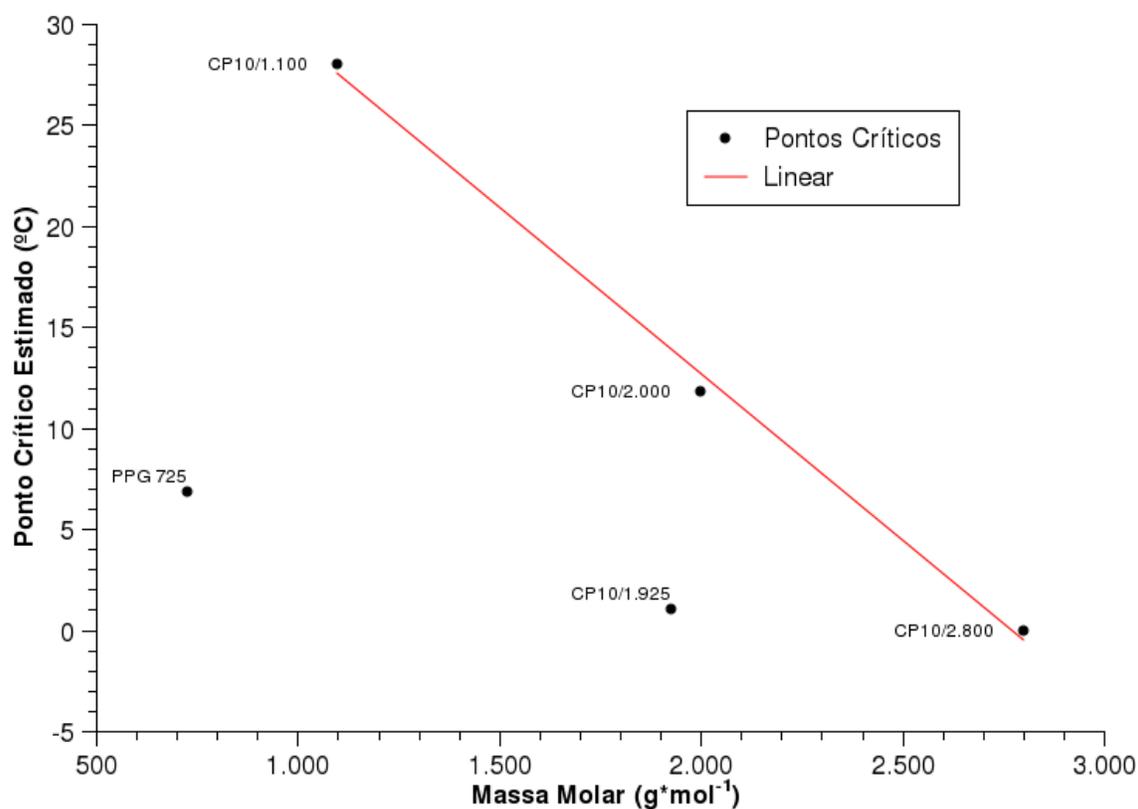


Figura 12: Pontos críticos estimados para os sistemas binários água + polímero sintético.

Tentativas de modelagem termodinâmica utilizando os dados experimentais aqui apresentados não forneceram bons resultados, indicativo da possibilidade de efeitos importantes não considerados pelos modelos utilizados. Recentemente, OH & BAE (2008) propuseram um modelo baseado na teoria de Flory-Huggins, capaz de descrever corretamente diversos tipos de ELL de sistemas binários semelhantes aos estudados aqui.

6.1.4. Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários Água + Polímero Sintético + Carboidrato

Foram preparados no total 26 sistemas ternários para determinações experimentais de ELL, sendo 21 sistemas a 298,15 K, 3 sistemas a 308,15 K e 2

sistemas a 288,15 K. Os resultados de ELL para sistemas ternários exibem comportamentos diversos, em função da composição, massa molar dos componentes e temperatura. Em geral, os dados estão de acordo com sistemas semelhantes descritos em literatura. Estes resultados encontram-se apresentados de forma detalhada, juntamente com os respectivos diagramas, no Anexo II, às páginas 207 a 251.

Um modo de assegurar-se a boa qualidade dos dados experimentais, dada a indisponibilidade de testes de consistência para o ELL, é a realização de um balanço de massa para cada linha de amarração estudada. A Tabela 15 apresenta uma síntese dos desvios no balanço de massa, calculados de acordo com o método de MARCILLA et al. (1995), para estes resultados. Estes autores propõem que, dado o número de composições conhecidas na entrada e na saída, bem como o número de fases, percebe-se pela regra das fases de Gibbs que é possível escrever-se mais equações de balanço que o número de incógnitas, ou seja, o sistema é super-determinado. Estabelecendo-se as massas das fases como incógnitas do sistema, a solução é obtida utilizando-se todas as equações de balanço, que fornecerão portanto mais de uma resposta para uma dada composição, e busca-se iterativamente uma solução para o sistema que minimize as diferenças entre si.

Observa-se que os sistemas apresentaram baixos desvios relativos, o que se traduziu como um conjunto de dados experimentais preciso e confiável. De fato, os desvios médios observados para cada sistema sempre atenderam ao critério sugerido por MARCILLA et al. (1995), que requer desvio menor que 0,5%.

Tabela 15: Desvios médios experimentais dos sistemas estudados, pelo método de MARCILLA *et al.* (1995).

Sistema	Desvio Médio (%)
PPG 400 + MD 1914	0,13
PPG 400 + MD 1920	0,17
CP20/2.100 + MD 1914 35 °C	0,02
CP40/2.450 + MD 1914 35 °C	0,02
CP40/2.900 + MD 1914 35 °C	0,01
CP20/2.100 + MD 1914 15 °C	0,18
CP40/2.450 + MD 1914 15 °C	0,18
CP80/8.400 + MD 1920	0,10
CP10/1.100 + MD 1920	1,34*
CP10/1.100 + MD 1914	2,40*
CP10/1.100 + MD 1910	1,35*
CP80/8.400 + MD 1910	0,10
CP20/2.100 + MD 1910	0,26
CP10/1.100 + Glicose	0,13
CP10/1.100 + Maltose	0,26
CP20/2.100 + Glicose	0,07
CP20/2.100 + Maltose	0,14
PPG2000 + Glicose	0,01
CP50/1.900 + MD 1910	0,21
CP50/1.900 + MD 1914	0,20
CP50/1.900 + MD 1920	0,14
CP40/2.900 + MD 1910	0,38
CP40/2.900 + MD 1914	0,08
CP40/2.900 + MD 1920	0,12
CP80/8.400 + MD 1914	0,08
CP40/2.450 + MD 1910	0,21

*Calculados por balanço de massa simples (sistemas trifásicos), ou seja, sem a utilização da técnica iterativa de MARCILLA *et al.* (1995).

Trata-se, no total, de 105 linhas de amarração, das quais 95% atenderam individualmente ao critério proposto pelos referidos autores. Somente 5% apresentaram desvios ligeiramente maiores, sem entretanto exceder 0,8%. Tais valores confirmam a boa qualidade dos dados de equilíbrio medidos. Apenas os balanços para os sistemas trifásicos resultaram em desvios maiores, o que será

discutido em tópico específico. Ressalte-se que estes balanços não foram realizados de acordo com o método de MARCILLA et al. (1995), mas sim como a solução direta de um sistema com o mesmo número de equações e incógnitas, ou seja, uma equação de balanço foi descartada em cada sistema.

Sugere-se uma distinção momentânea entre polímeros “hidrofílicos” e “hidrofóbicos” por sua miscibilidade com água pura nas temperaturas de trabalho: os primeiros apresentam miscibilidade total, enquanto os demais não mostram tal comportamento. Esta distinção não visa estabelecer novos parâmetros para classificação de sistemas bifásicos, mas sim ressaltar diferenças observadas nos diagramas de fases obtidos, diferenças estas que se refletiram na modelagem termodinâmica dos sistemas.

Um comportamento aproximadamente típico de polímeros hidrofílicos foi uma fase superior rica em polímero sintético, mas com concentrações razoáveis de água e polissacarídeo, em equilíbrio com uma fase inferior rica em água e polissacarídeo e concentrações muito baixas (em alguns casos indetectáveis) de polímero sintético. Além disso, as composições das fases variavam proporcionalmente ao longo dos pontos de mistura preparados, resultando em linhas de amarração praticamente paralelas entre si. A Figura 13 ilustra um diagrama típico.

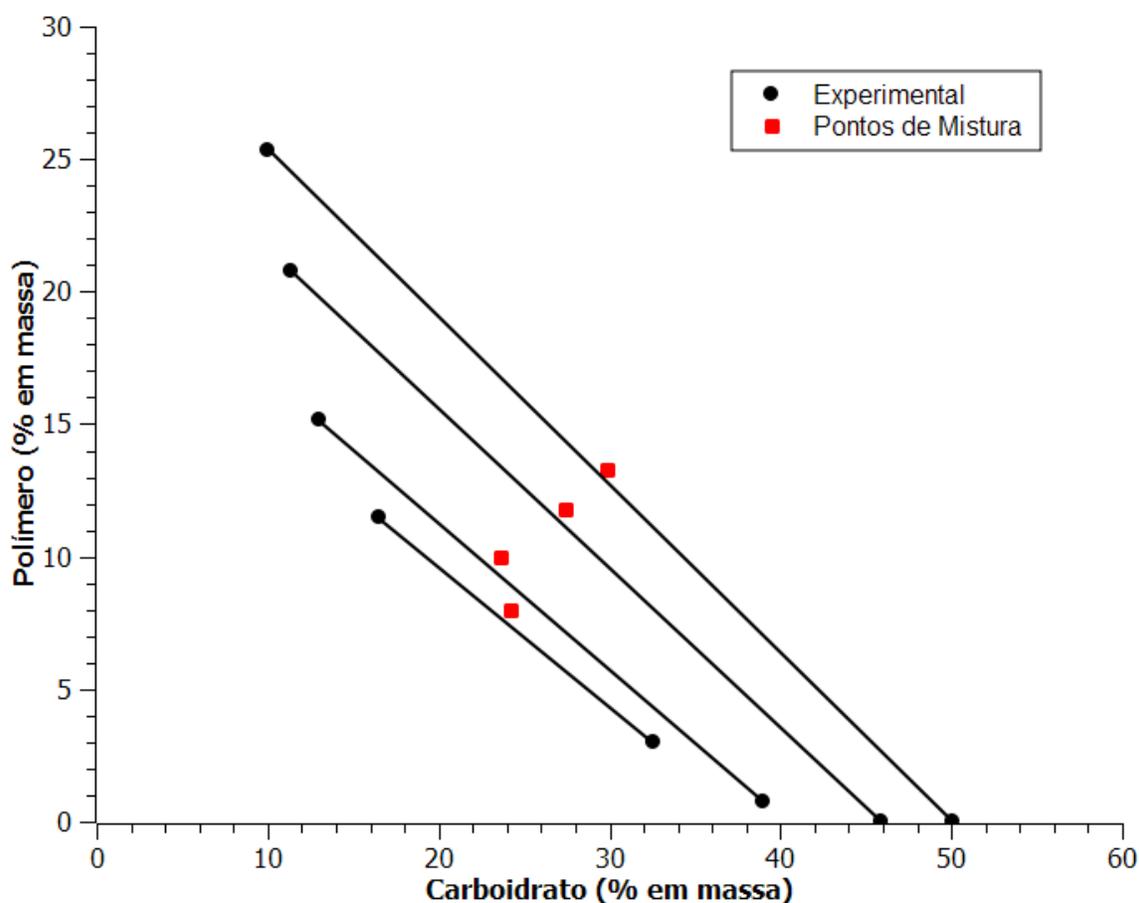


Figura 13: Diagrama de fases típico para polímeros hidrofílicos. Sistema CP50/1.900 + MD 1914, a 25 °C.

Um outro tipo de sistema apresenta uma fase rica em polímero sintético cuja composição praticamente não varia ao longo das linhas de amarração, comportamento típico dos polímeros classificados como hidrofóbicos, segundo a ideia apresentada anteriormente. É o caso dos sistemas PPG 1200 + glicose, PPG 1200 + maltose e PPG 2000 + glicose, este último ilustrado na Figura 14. Além do teor reduzido de água na fase polimérica, a concentração de carboidrato também é muito baixa ou, diversas vezes, indetectável. O teor de polímero na fase rica em carboidrato também foi invariavelmente baixo.

A maior hidrofobicidade do tipo de polímero pesquisado é atribuída pela

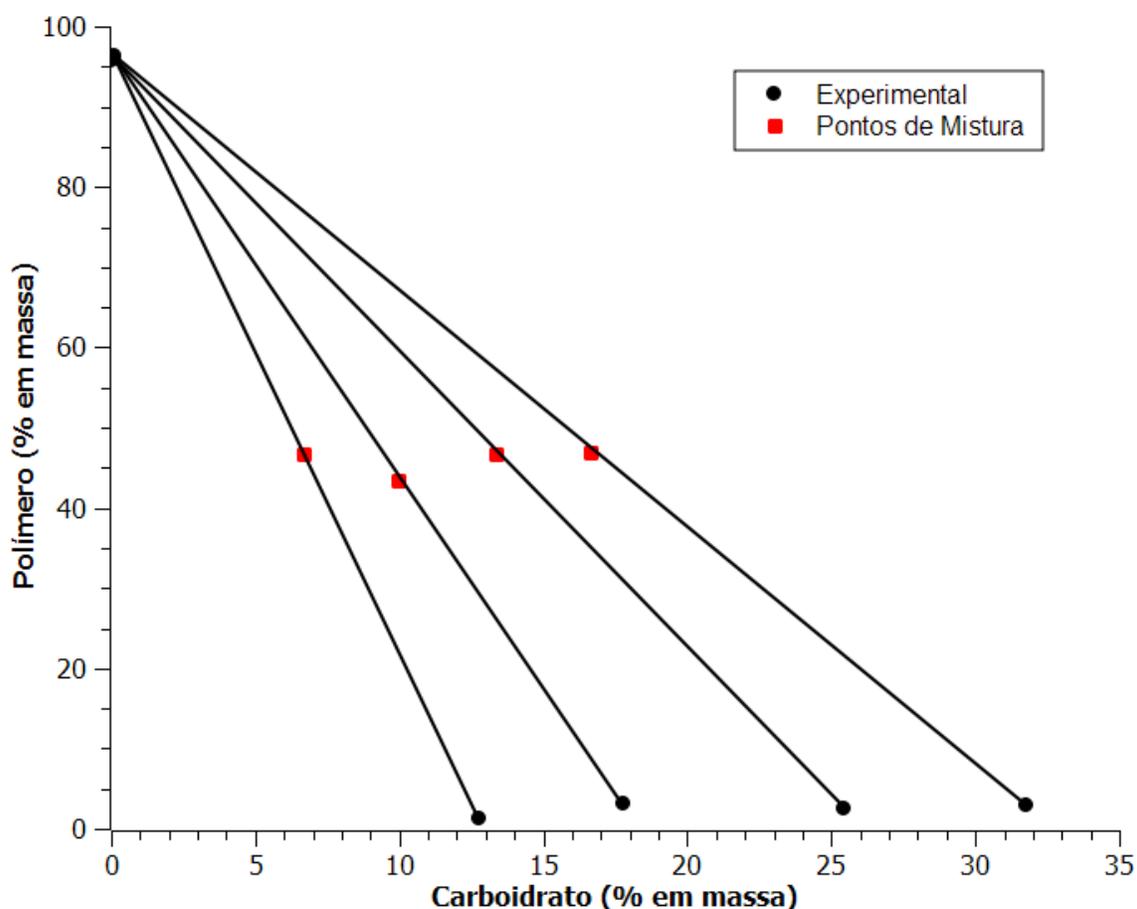


Figura 14: Diagrama ilustrativo de sistemas contendo polímero hidrofóbico.

Sistema PPG 2.000 + glicose, a 25 °C.

literatura à presença de grupos oxipropileno na molécula. De fato, para massa molar aproximadamente constante, o aumento do teor de oxipropileno significou maior separação dos componentes. Outra evidência experimental que sustenta essa observação é a menor redução na atividade de água de co-polímeros EO/PO quando comparados com PEGs de massa molar semelhante. Em termos de um modelo termodinâmico, o PPG 400 apresenta, inclusive, desvio positivo da atividade em relação à idealidade, o que se reflete no parâmetro de Flory $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$ positivo obtido, como apresentado no item Modelagem e Predição referente.

O co-polímero CP10/1.925 é parcialmente miscível com água a 298,15 K, e todos os seus diagramas se assemelham àquele apresentado na Figura 14. Observa-se linhas de amarração não paralelas e fase polimérica de composição pouco variável ao longo dos pontos de mistura estudados, o que é característico de outros diagramas em que o polímero também apresenta miscibilidade parcial com água. Não há outras diferenças dignas de nota entre os diagramas CP10/1.925 + glicose e CP10/1.925 + maltose. O mesmo tipo de comportamento foi observado para os sistemas contendo os polímeros PPG 725, PPG 1.000, PPG1.200 e PPG 2.000, todos com miscibilidade parcial com água à temperatura ambiente.

Os diagramas com copolímero CP20/2.100 (vide Figura 15) apresentam comportamento mais próximo do que se poderia chamar de típico de um SAB, com linhas de amarração bem mais paralelas e miscibilidade total do polímero com água nas temperaturas de estudo. Todos os seus diagramas se assemelham àquele apresentado na Figura 13. Como pode ser visto na Figura 15, que apresenta uma superposição de todos os diagramas preparados com CP20/2.100, este polímero apresenta hidrofobicidade suficiente para formar um sistema bifásico com o carboidrato de menor massa molar utilizado neste estudo (glicose), o que permite analisar as linhas de amarração numa ampla faixa de massas molares destes componentes, porém é totalmente miscível com água até pelo menos 35 °C, indicando que a formação de fases nos sistemas ternários a temperaturas inferiores é devida à presença do carboidrato. Também é possível observar, nesta figura, o efeito da massa molar média do carboidrato sobre a região bifásica do diagrama.

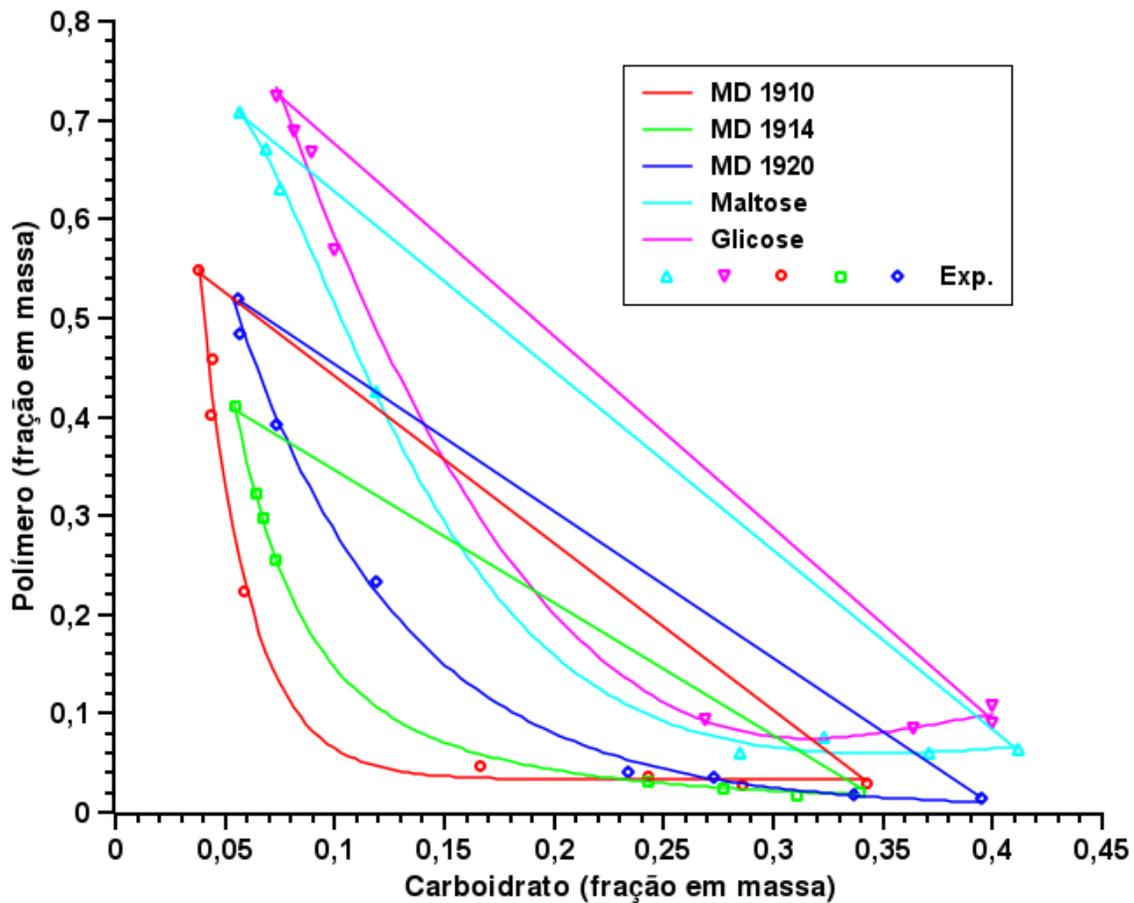


Figura 15: Comparativo dos diagramas contendo CP20/2.100, a 25 °C.

Estas são progressivamente maiores com o aumento da massa molar média do carboidrato, bem como linhas de amarração de inclinações próximas para os diversos diagramas (vide Figuras 70, 71, 75, 81 e 82 no Anexo II). Esta última observação indica uma solvatação não muito variável dos solutos ou, em outras palavras, ocorre uma maior segregação entre o polímero sintético e o carboidrato à medida que a massa molar deste aumenta, mas a quantidade relativa de água associada a ambos não varia acentuadamente. Por outro lado, os diagramas contendo maltodextrinas apresentam fase rica em carboidrato com teor muito baixo de polímero sintético, enquanto os diagramas com glicose e maltose mostram quantidades apreciáveis do polímero na fase rica em carboidrato. A polidispersão das Maltodextrinas pode explicar esta observação,

visto que todas apresentam quantidades razoáveis de compostos de grande massa molar, que tendem a permanecer na fase rica em carboidrato e a excluir o polímero desta fase, enquanto glicose e maltose são compostos virtualmente puros, sem polidispersão, e não podem gerar tal segregação.

O copolímero CP40/2.450 (Figuras 76, 83 e 84) não apresentou formação de fases com glicose ou maltose nas temperaturas de trabalho. Em concentrações elevadas destes componentes, uma solução extremamente viscosa e de difícil manipulação é obtida, porém sem indicações de separação de fases. O carboidrato de menor massa molar média com que se obtém formação de fases com CP40/2.450 é a MD 1920, e essas observações indicam uma menor hidrofobicidade do CP40/2.450 em relação aos polímeros anteriores, embora possua massa molar maior. Os diagramas de CP40/2.450 também se assemelham ao ilustrado na Figura 13.

Uma observação interessante é a inclinação das linhas de amarração deste polímero. Enquanto os diagramas com CP10/1.925 e CP20/2.100 apresentam linhas de amarração com inclinação sempre menor que -1, CP40/2.450 exhibe valores entre -0,96 e -0,44 para todas as maltodextrinas utilizadas. Este fato é visível nos diagramas ternários e também indica a menor hidrofobicidade deste copolímero (CP 40/2.450) em relação aos demais. Os valores de inclinação das linhas de amarração são fornecidos no Anexo II, juntamente com os dados experimentais de equilíbrio. Uma comparação direta com linhas de amarração de polímeros bem mais hidrofóbicos não mostra grande diferença entre valores médios, mas sim nas variações entre as linhas de amarração.

Por outro lado, comparando-se polímeros de mesmo teor de EO mas com diferentes massas molares, observa-se o efeito da massa molar do polímero. O exemplo mais ilustrativo é entre os copolímeros CP10/1.925 e CP10/1.100. O diagrama comparativo dos dois polímeros com glicose está ilustrado na Figura 16.

O primeiro exibe miscibilidade parcial com água a 298,15 K e o outro não, embora este limiar esteja muito próximo (temperatura crítica de solução calculada em 301 K). Os diagramas de fases com glicose ou maltose são razoavelmente semelhantes, com fases ricas em polímero sintético de composição pouco variante ao longo dos pontos de mistura estudados, linhas de amarração de inclinação razoavelmente diferentes entre si e regiões bifásicas tendendo a aproximar-se à medida que se afasta do ponto crítico. Observe-se a linha de amarração do CP 10/1.925 sobre o eixo vertical, representativa do ELL do sistema binário estudado à mesma temperatura. Também pode-se notar a concentração praticamente idêntica de carboidrato na fase polimérica, apenas um ligeiro aumento no teor de água para o CP 10/1.100, enquanto a fase carboidrato apresenta concentração muito maior de polímero no caso deste.

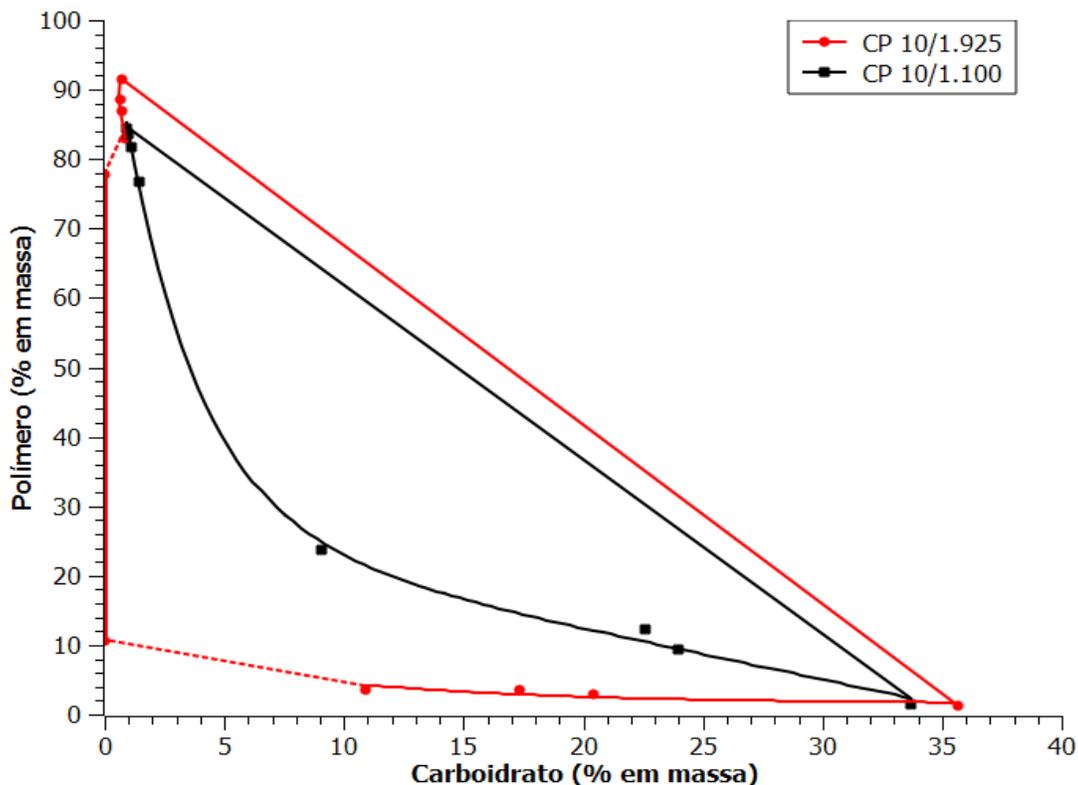


Figura 16: Diagrama comparativo entre CP 10/1.925 ou CP 10/1.100 + glicose.

Outra comparação possível é entre CP40/2.450 e CP40/2.900, que apresentam comportamentos muito semelhantes, pois ambos têm 40% de EO e massas molares muito próximas (vide Figura 17). Embora as regiões bifásicas dos diagramas para um ou outro polímero praticamente coincidam, bem como a inclinação das linhas de amarração, pode-se perceber a diferença de 350 g/mol entre os polímeros, que ainda assim é pouco influente e confirmando que a influência da massa molar sobre o equilíbrio de fases não é muito significativa, ao menos na faixa de valores investigada. Entretanto, contrariando a expectativa teórica e também aquela oriunda da menor redução de a_w do sistema CP 40/2.900 + MD 1920, o diagrama de CP40/2.900 apresentou região bifásica ligeiramente menor que CP40/2.450.

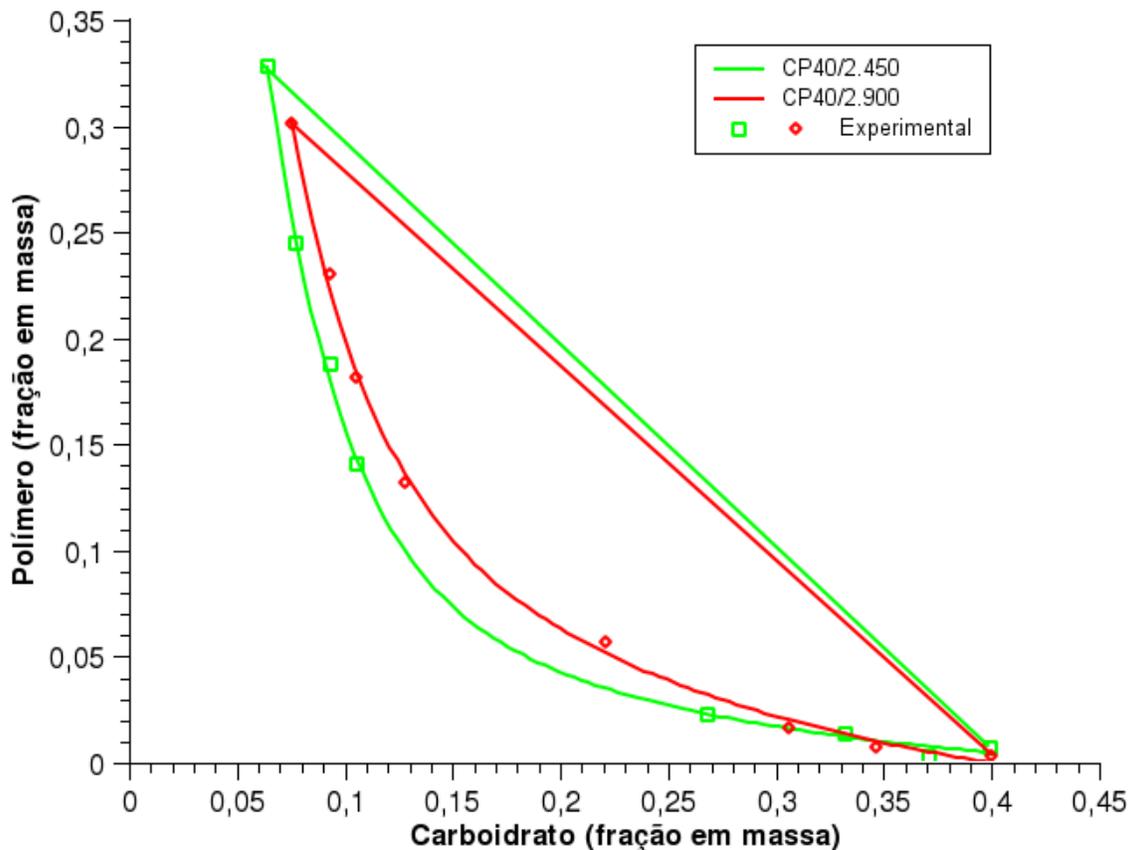


Figura 17: Comparativo entre diagramas dos co-polímeros bloco CP40/2.450 ou CP40/2.900 + MD 1920.

Uma possível explicação seria que as diferenças observáveis estejam dentro da margem de erro experimental. Por outro lado, os valores de teor de oxietileno (EO) e massa molar são valores médios associados ao processo de produção destas substâncias. Variações destes valores entre um lote e outro, em particular no que se refere ao teor de EO, talvez possam justificar melhor o comportamento observado.

6.1.5. Efeito da Polidispersão das Maltodextrinas

Obteve-se dados de GPC para as maltodextrinas puras, um polímero puro e para as fases de diversos sistemas ternários. Com base nestes cromatogramas, calculou-se os valores de M_n e M_w de acordo com as Equações 18 e 21, apresentados na Tabela 16, bem como seus correspondentes índices de polidispersão. As Figuras 18 a 20 ilustram os resultados obtidos para as maltodextrinas puras.

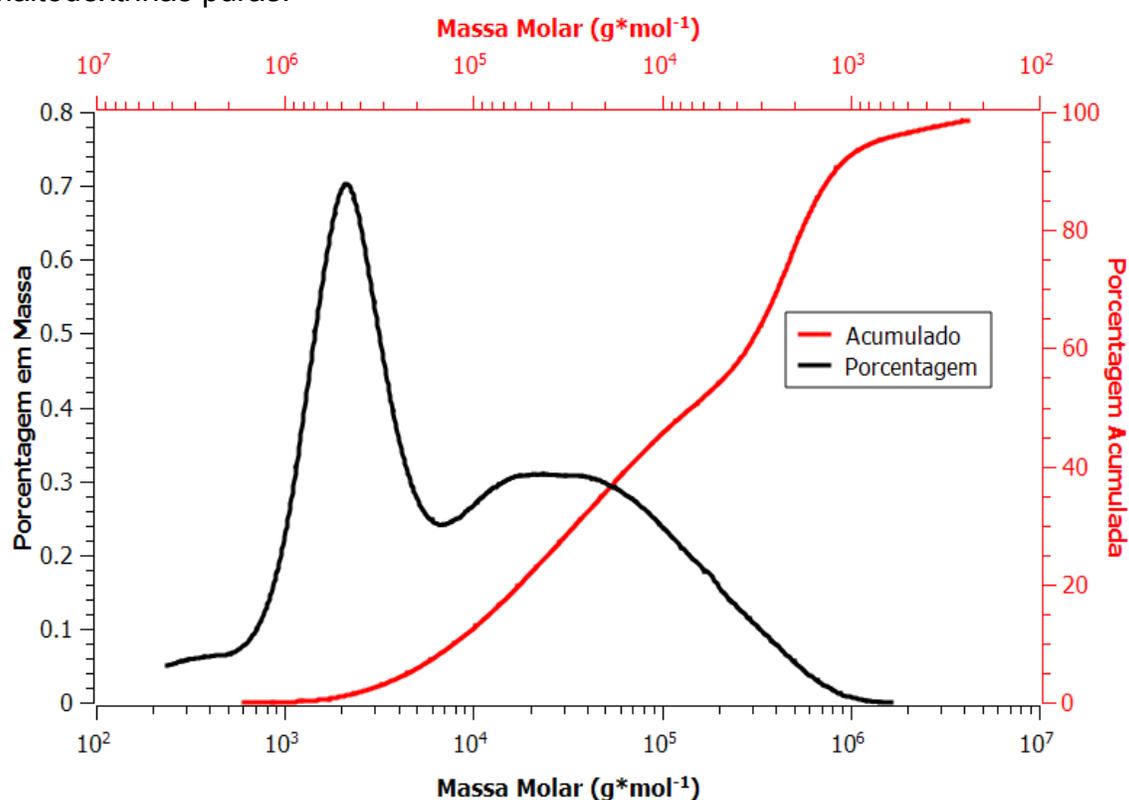


Figura 18: Resultados de GPC para a MD 1910.

Observa-se que, apesar do aspecto semelhante, há um aumento da quantidade de componentes de grande massa molar e deslocamento do pico das curvas em direção a massas molares maiores com o aumento do grau de polimerização médio. Nota-se também o teor muito baixo de carboidratos de baixa massa molar na MD 1910, que aumenta de forma inversamente proporcional ao grau de polimerização médio nas demais maltodextrinas.

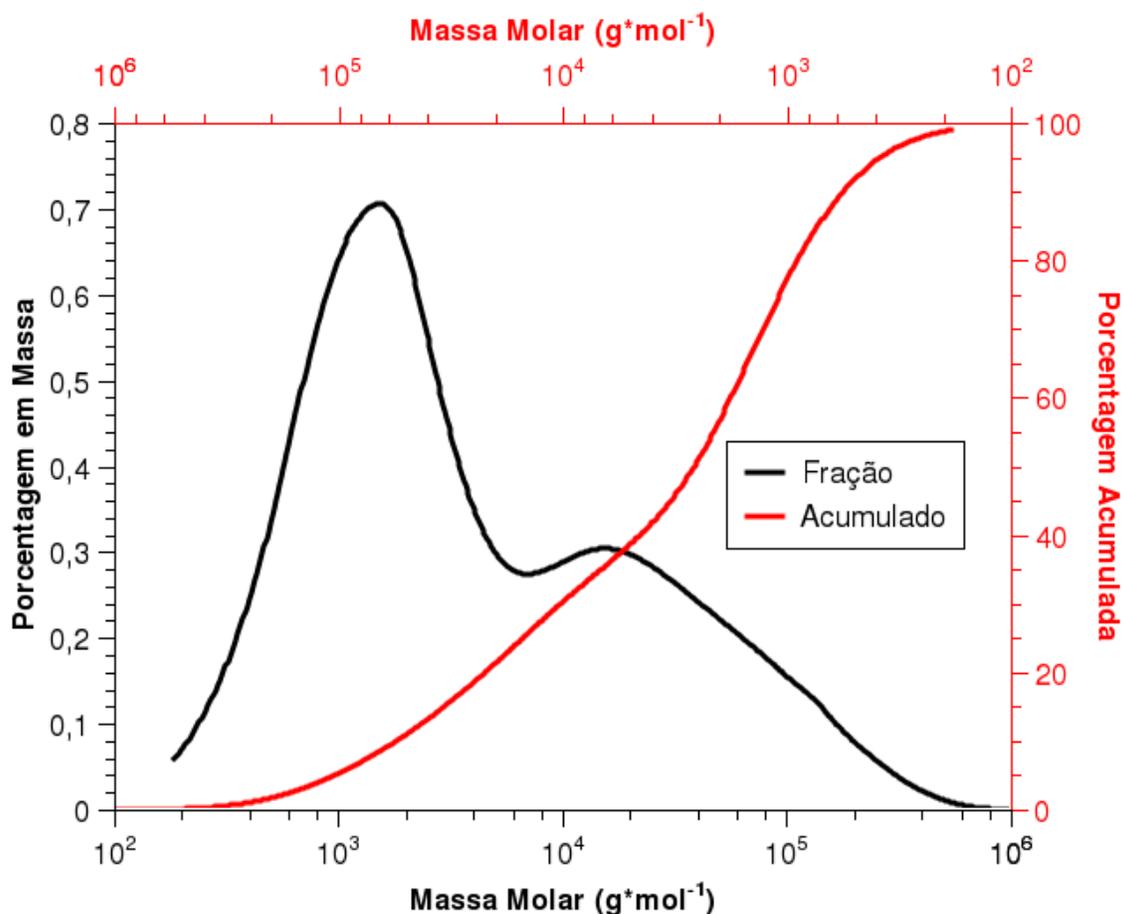


Figura 19: Resultados de GPC para a MD 1914.

A maior quantidade de componentes com grande massa molar reflete-se nas massas molares médias. O valor de M_n para a MD 1910 é aproximadamente o dobro do M_n da MD 1914, que por sua vez é 52% maior que o M_n da MD 1920. Os valores de M_w mais que dobram entre uma maltodextrina e outra à medida que cresce o grau de polimerização. Estas observações sugerem que DP e DE (vide

Tabela 16) não são parâmetros suficientemente precisos para estimativa de ELL de sistemas contendo estes carboidratos.

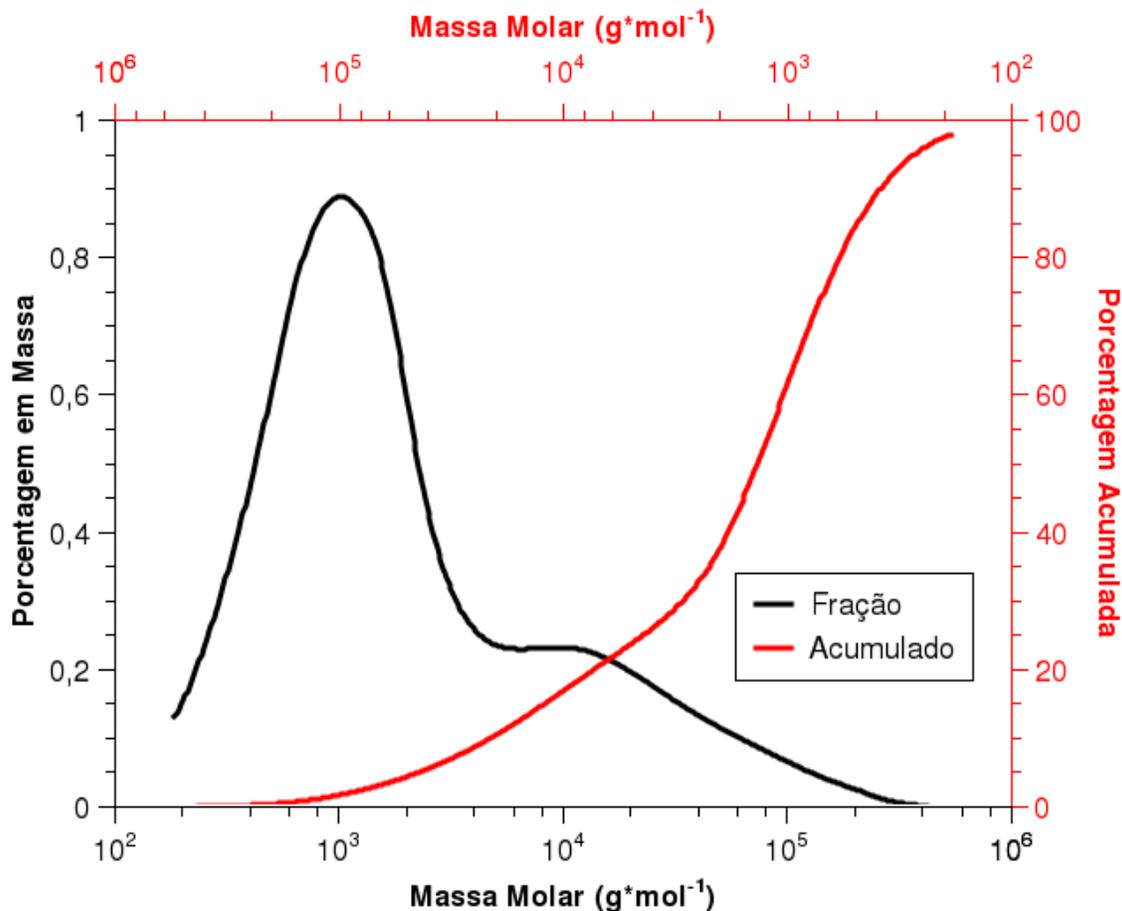


Figura 20: Resultados de GPC para a MD 1920.

Tabela 16: Dextrose equivalente (DE), grau de polimerização (DP), massas molares e índices de polidispersão experimentais para os reagentes puros analisados.

Reagente	DE ^a	DP ^b	MM (g*mol ⁻¹) ^b	M _w (g*mol ⁻¹) ^c	M _n (g*mol ⁻¹) ^c	M _w /M _n ^c
MD 1910	11	9,99	1.636	44.355	2.995	14,81
MD 1914	13	8,44	1.384	20.479	1.505	13,61
MD 1920	20	5,44	900	8.798	989	8,90
CP 10/1.100	-	-	-	1.496	1.134	1,32

^aValores fornecidos pelo fabricante; ^bValores calculados a partir do DE; ^cValores obtidos por GPC.

Superpondo-se os diagramas de GPC dos três carboidratos polidispersos utilizados, percebe-se melhor as diferenças descritas anteriormente. A Figura 21 ilustra os diagramas das maltodextrinas puras, juntamente com a curva de dispersão obtida para o polímero sintético CP10/1.100.

Observe-se a dispersão significativamente menor do polímero sintético, o que está de acordo com a literatura. Entretanto, seu índice de polidispersão calculado com base nos dados obtidos neste trabalho foi relativamente elevado, o que leva a crer em uma inadequação do método de GPC utilizado em particular para este tipo de composto (polímero sintético). A curva de calibração utilizada foi construída com base em dados de carboidratos, o que pode ser a origem ou, pelo menos, influenciar significativamente os resultados. A detecção por índice de refração também pode ser fonte de diferenças, pois polímero e carboidrato

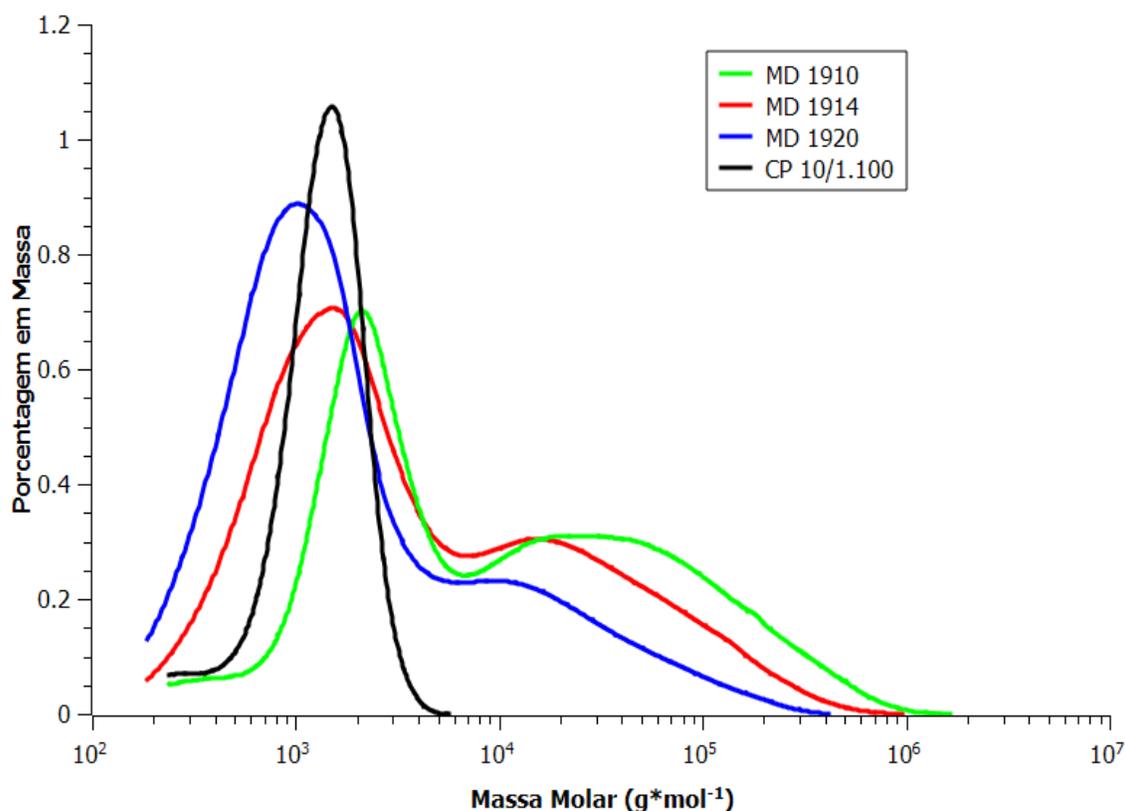


Figura 21: Comparação entre distribuições de massas molares de componentes puros.

influenciam diferentemente o detector. Ainda assim, o Mn obtido para o polímero sintético foi muito próximo ao valor nominal (ver Tabela 16). Apenas o valor de Mw foi inesperadamente elevado, resultando no índice de polidispersão de 1,32, enquanto o usual para polímeros sintéticos é um IP da ordem de 1,10.

O valor DE em geral é fornecido pelo fabricante da maltodextrina e obtido por método titulométrico. Basicamente expressa, para uma solução de carboidratos, o teor equivalente de glicose que promoveria a mesma intensidade de reação redutora. Uma solução contendo apenas glicose terá DE igual a 100, significando que a totalidade dos açúcares presentes é redutora. Já em uma solução de maltose o DE é igual a 50, pois apenas um dos resíduos é redutor. Portanto, um DE igual a 20 significa que 20% em massa da mistura compõe-se de açúcares redutores, livres (glicose monomérica) ou polimerizados entre si (maltose e cadeias maiores). Como se trata de polímeros de glicose, esta mistura é formada então por moléculas que possuem, em média, pouco mais de 5 resíduos de glicose, devido à eliminação de uma molécula de água a cada glicose polimerizada.

A partir do DE, pode-se portanto calcular o tamanho médio das moléculas que compõem a mistura. Este cálculo resulta no valor DP (de “degree of polymerization”), representativo de quantas unidades de glicose estão polimerizadas. Por fim, pode-se também calcular uma massa molar média da mistura, desconsiderando-se a polidispersão.

Porém, comparando-se estes valores com os Mn oriundos dos dados de GPC, observa-se que este tipo de estimativa foi consideravelmente imprecisa para a MD 1910, enquanto para as outras maltodextrinas obteve-se valores razoáveis.

Isto é resultante da polidispersão, portanto só se deve utilizar deste artifício como última alternativa.

Não há, neste trabalho, dados experimentais que mostrem inequivocamente a alegada segregação de carboidratos de diferentes tamanhos entre as fases dos sistemas analisados. Pelo menos parte dos fenômenos observados poderia ser, em princípio, atribuída a uma suposta dispersão do polímero sintético. O único modo de se demonstrar a segregação das maltodextrinas seria por separação e análise cromatográfica dos componentes presentes em cada fase. Porém, a série de evidências experimentais levantada, juntamente com dados em literatura, tornam muito pouco prováveis quaisquer outras hipóteses que não a dispersão das maltodextrinas e a segregação de seus componentes entre as fases.

Dados de GPC de amostras das fases superior e inferior de alguns sistemas-modelo indicam diversas evidências de uma segregação considerável dos componentes das maltodextrinas entre as fases. A Figura 22 ilustra um resultado típico de GPC obtido de fases do sistema CP20/2.100 + MD 1910 e a Tabela 17 (pág. 119) resume os dados para as fases individualmente.

Observe-se o pico dos cromatogramas praticamente coincidentes entre si e com o M_n do polímero. Na fase superior, rica em polímero, foram detectados compostos com massa molar máxima da ordem de $7 \cdot 10^4$ g/mol, enquanto na fase inferior, rica em maltodextrina, observou-se compostos de massas até uma ordem de grandeza maiores ($7 \cdot 10^5$ g/mol), com presença considerável de compostos entre $4 \cdot 10^3$ g/mol e $3 \cdot 10^5$ g/mol. A linha de amarração usada para obtenção dos dados foi a mais próxima do ponto crítico da curva binodal (vide Figura 75 do Anexo I).

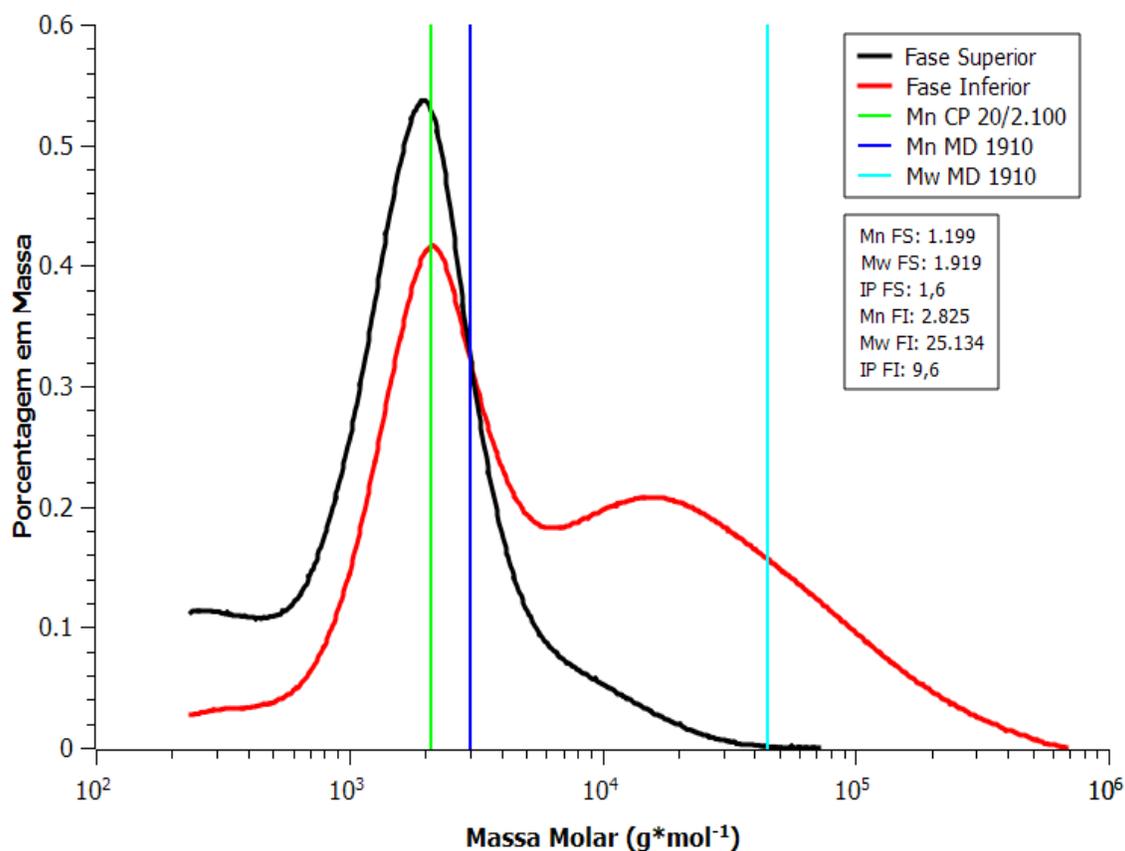


Figura 22: Dispersão de massas molares para o sistema CP20/2.100 + MD 1910.

Por outro lado, é perceptível a maior presença de compostos de baixa massa molar na fase superior em comparação com a fase inferior, resultado da menor tendência de carboidratos de baixo DE (principalmente glicose e maltose) migrarem para a fase rica em maltodextrina. Estas observações são condizentes com a polidispersão muito mais pronunciada das maltodextrinas em relação ao polímero sintético.

Estes dados confirmam a teoria, demonstrando que a migração de um componente para a fase rica no outro componente é inversamente proporcional à sua massa molar. Outra observação condizente com a literatura é que o índice de polidispersão de ambas as fases é menor que o da maltodextrina pura, o que se explica pela segregação dos componentes em função de sua massa molar.

Devido a esta migração, o M_n da fase superior é menor que o de ambos os componentes do sistema, enquanto na fase inferior esta grandeza é intermediária entre os compostos puros. Já o M_w , consideravelmente maior na fase inferior, refletindo a migração de substâncias de massa molar elevada para esta fase, ainda é menor que o M_w da maltodextrina pura, devido à permanência de parte das substâncias de baixa massa molar na fase rica em polímero sintético.

A Figura 23 ilustra análise de GPC para o mesmo sistema mostrado na Figura 22, porém na segunda linha de amarração a partir do ponto crítico. Neste caso, houve uma tendência muito maior à variação do M_w , enquanto os valores de M_n permaneceram relativamente constantes, quando se compara com os dados da Figura 22. A fase superior, com maior concentração de polímero sintético neste caso (Figura 23), também exibiu pequeno aumento na concentração de

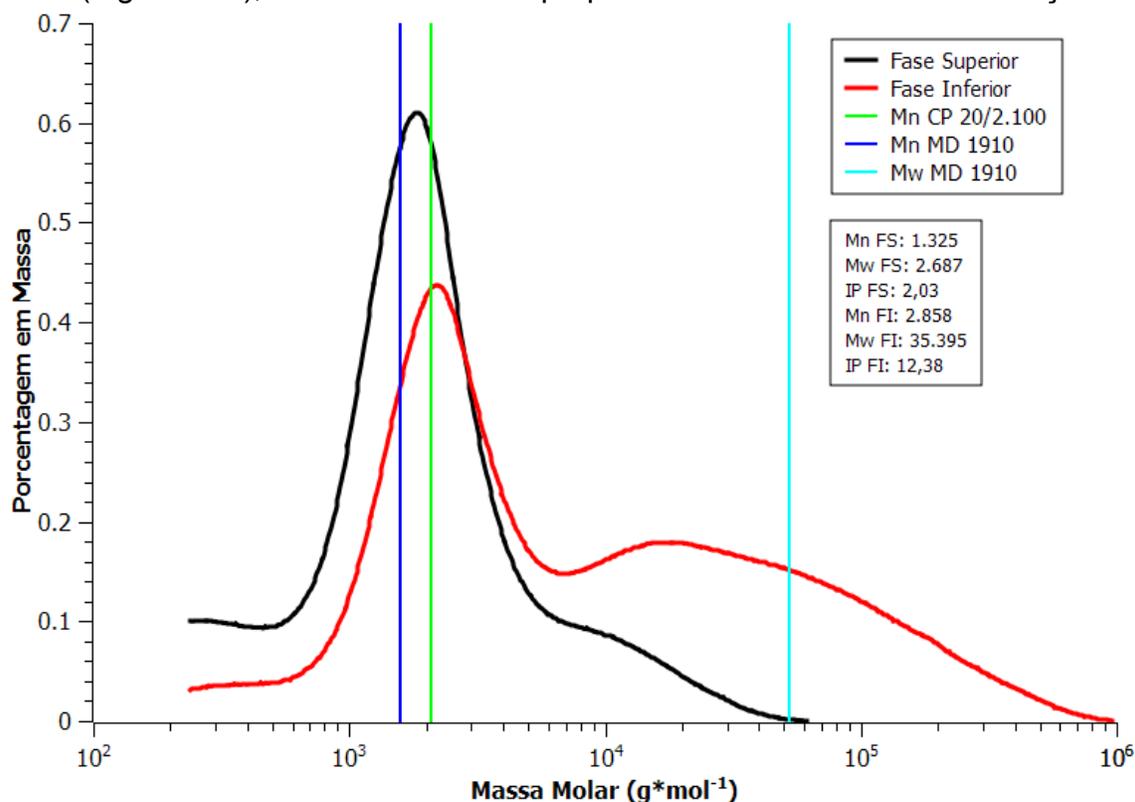


Figura 23: Dispersão de massas molares para a linha de amarração 2 do sistema CP 20/2.100 + MD 1910, comparativamente à Figura 22.

compostos de massa molar da ordem de 10^4 g/mol.

As Figuras 24 e 25 apresentam comparação entre as dispersões das fases superiores e inferiores, respectivamente, para as linhas de amarração 1 e 2 do sistema CP20/2.100 + MD 1910. Comparando-se as fases superiores de ambos os diagramas, pode-se notar que, à medida que se afasta do ponto crítico, a fase superior tende a exibir compostos de massa molar mais elevada, o que pode ser observado na Figura 24. Também pode-se notar que os cromatogramas são distintos na região do polímero sintético.

Comparando-se os cromatogramas das fases inferiores (Figura 25), observa-se razoável coincidência das curvas até cerca de $2 \cdot 10^3$ g/mol. Entre

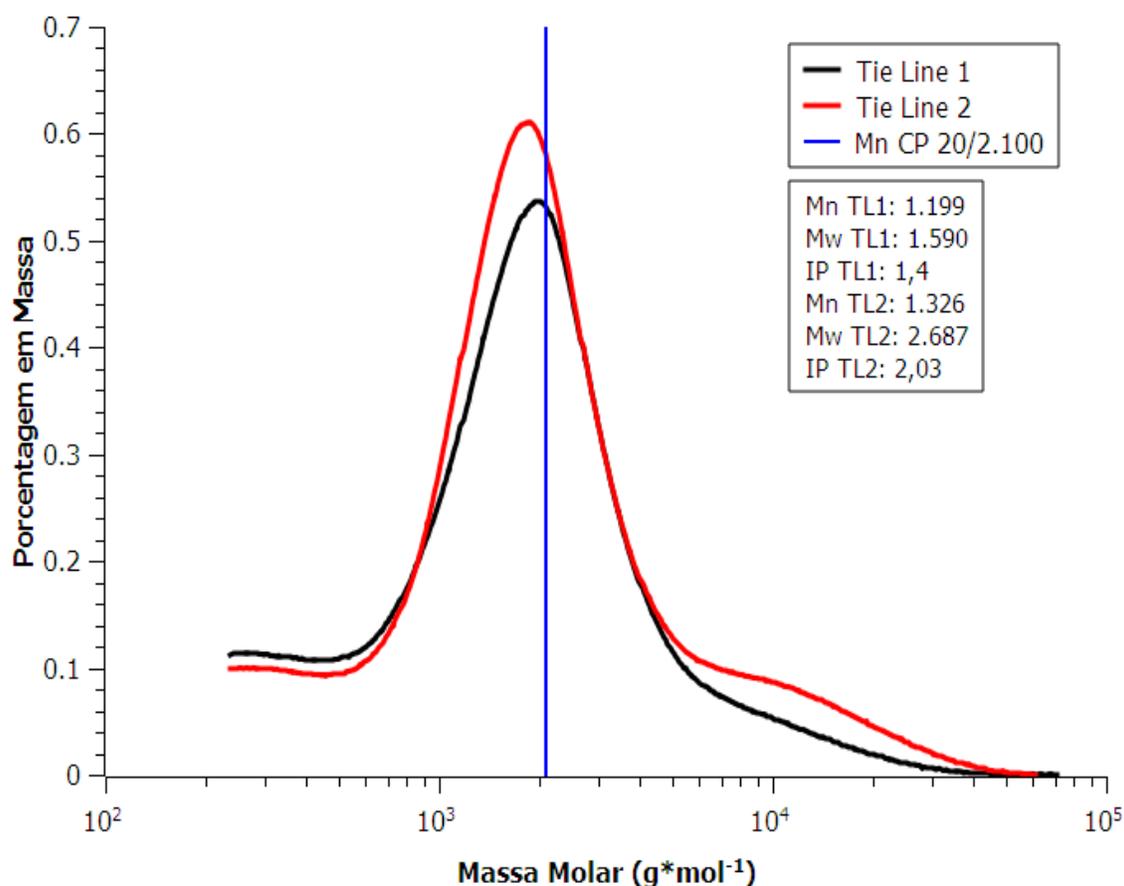


Figura 24: Comparativo de dispersões das fases superiores entre duas linhas de amarração 1 e 2 do sistema CP 20/2.100 + MD 1910.

cerca de $3 \cdot 10^3$ e $3 \cdot 10^4$ g/mol a curva referente à linha de amarração 1 apresenta maior concentração de compostos nesta faixa de tamanho, para em seguida haver uma inversão. Interpreta-se estas observações como um efeito da presença de razoável quantidade do polímero sintético na fase inferior, o que significa pouca variação do cromatograma em função da composição; compostos de maior massa molar, entretanto, são mais sensíveis à composição devido à segregação.

Outro polímero utilizado para análise de GPC foi o CP 80/8.400, devido à sua massa molar significativamente diferente do Mn das maltodextrinas. Esperava-se que isto resultasse em um pico distinto no cromatograma, o que realmente aconteceu, como pode-se verificar na Figura 26.

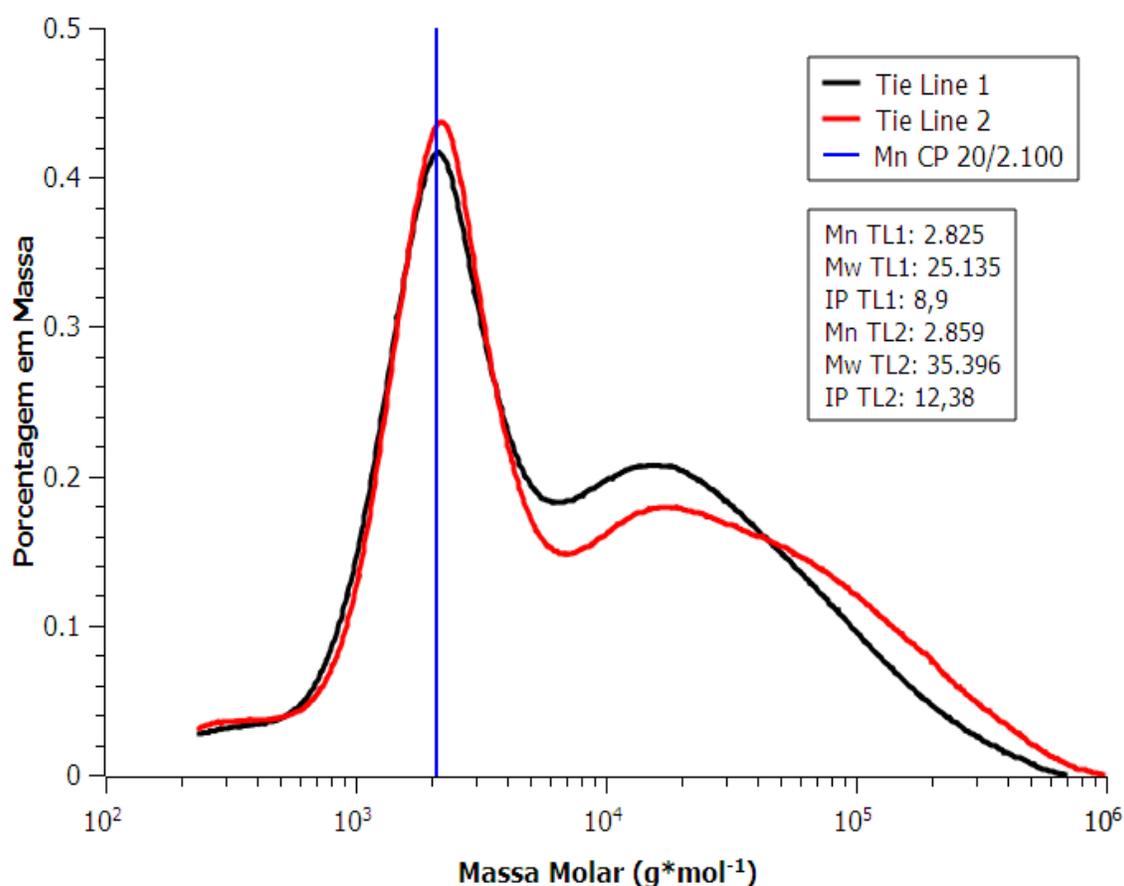


Figura 25: Comparativo de dispersões das fases inferiores entre duas linhas de amarração do sistema CP 20/2.100 + MD 1910.

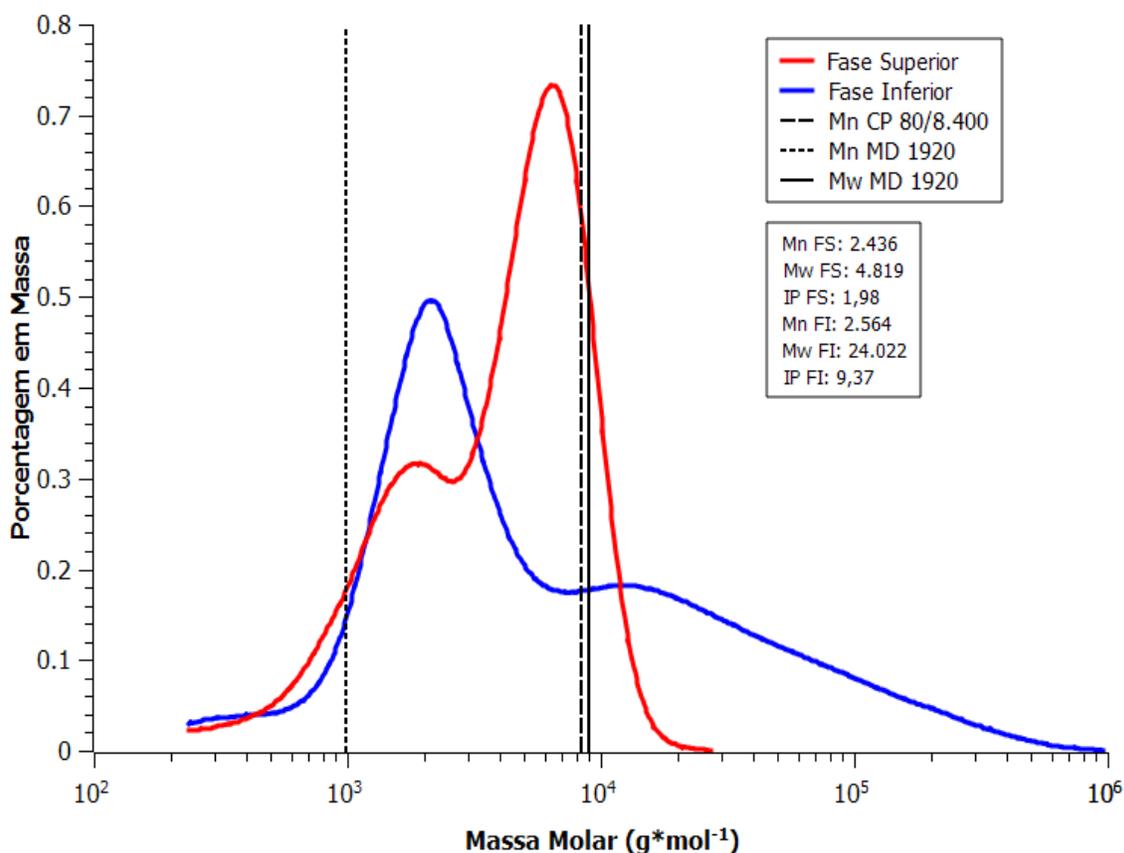


Figura 26: Dispersão de massas molares para o sistema CP 80/8.400 + MD 1920.

Note-se, neste diagrama, os valores de Mn das fases bastante próximos, apesar das dispersões significativamente distintas. A diferença é numericamente observável pelos valores de Mw e, conseqüentemente, pelos índices de polidispersão (IP). Também é perceptível a ausência de compostos com massa molar superior a $3 \cdot 10^4$ g/mol na fase superior, enquanto na fase inferior compostos de massa molar de até $3 \cdot 10^5$ g/mol estão presentes em quantidades razoáveis, havendo detecção de compostos até 10^6 g/mol.

A comparação entre os cromatogramas das fases superiores para o polímero sintético CP 80/8.400 e as três diferentes maltodextrinas revela tanto semelhanças quanto diferenças consideráveis, como se pode observar na Figura 27.

Os três cromatogramas apresentam início e final praticamente coincidentes, ou seja, nos três casos a mesma faixa de massas molares é encontrada nas fases. A diferença reside na proporção entre polímero e carboidrato. No caso da MD 1910, cuja região bifásica é consideravelmente maior, um mesmo ponto de mistura levará à presença de maiores quantidades de polímero e, conseqüentemente, menores de carboidrato na fase superior, enquanto a MD 1920 apresenta o comportamento justamente oposto e a MD 1914 exhibe quantidades intermediárias.

Na Figura 28 pode-se observar a comparação entre as dispersões nas fases inferiores, que revela diferença apenas com relação à curva da MD 1920, sendo as demais muito próximas. Isto se reflete principalmente no valor de M_w da

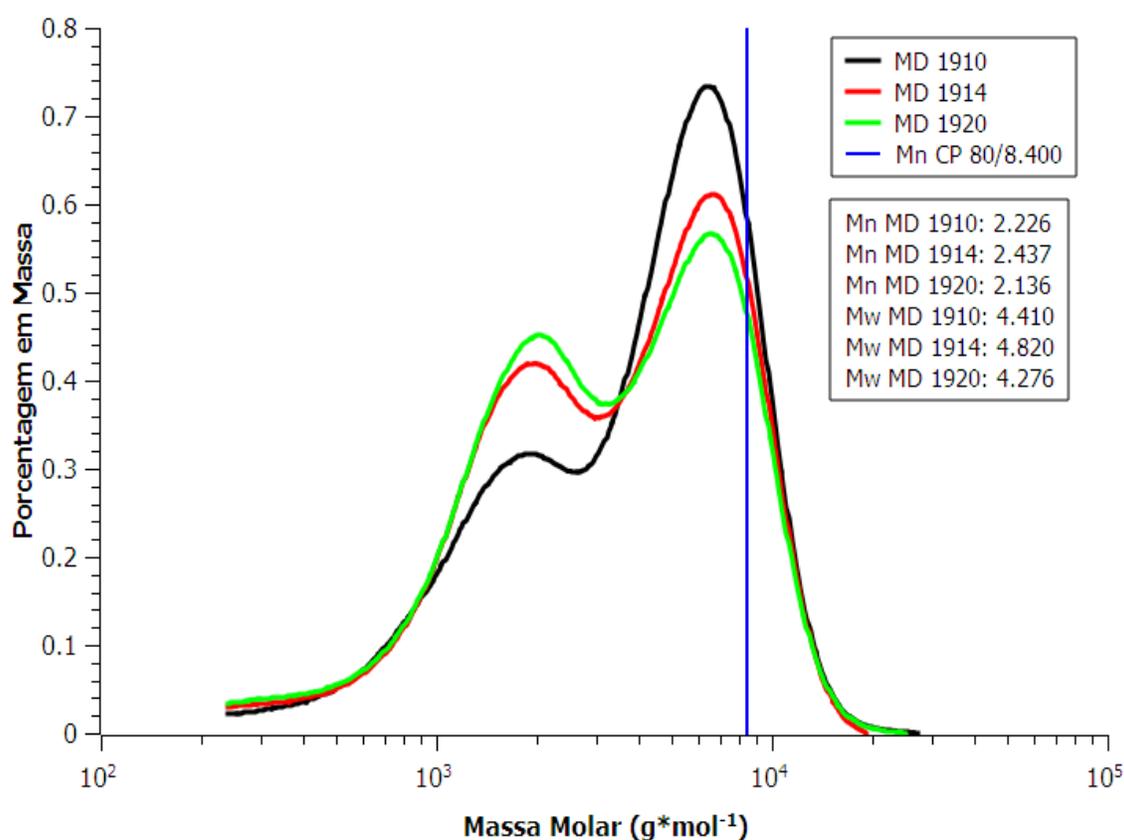


Figura 27: Comparativo de dispersões dos sistemas CP 80/8.400 + Maltodextrinas, fases superiores.

fase contendo MD 1920, que é aproximadamente a metade dos outros. Na região de massas molares entre $3 \cdot 10^3$ e $3 \cdot 10^4$ g/mol, MD 1920 apresentou maior concentração de componentes, enquanto acima deste último valor as demais maltodextrinas exibiram maior concentração. MD 1920 apresentou compostos detectáveis até pouco mais de $2 \cdot 10^5$ g/mol, enquanto as demais exibiram compostos até praticamente 10^6 g/mol. Não houve diferença significativa na região de baixa massa molar, indicando que tais compostos estão presentes em concentrações muito baixas, o que também pode ser observado pelo gráfico da Figura 28. Neste caso, optou-se por não representar o Mn do polímero sintético, visto que sua concentração na fase inferior é muito baixa.

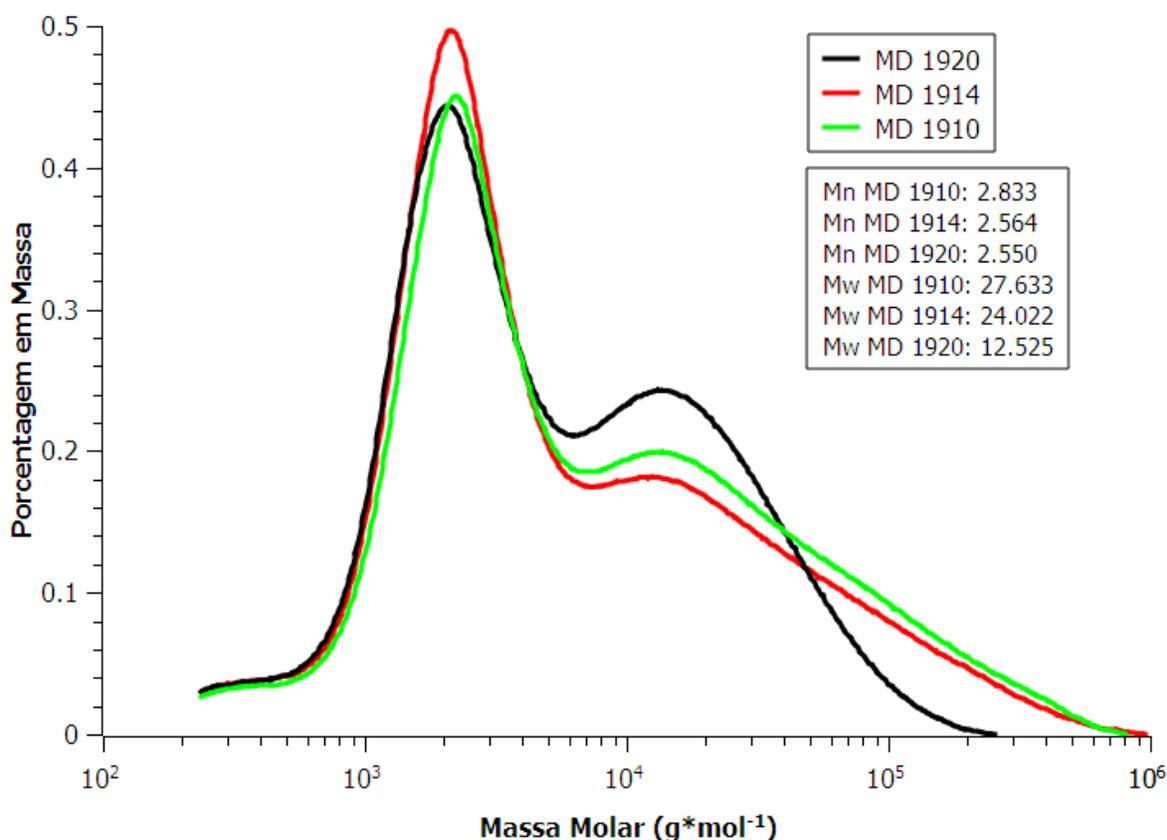


Figura 28: Comparativo de dispersões dos sistemas CP 80/8.400 + Maltodextrinas, fases inferiores.

Os efeitos dos diferentes polímeros podem ser observados conjuntamente através dos dados mostrados nas Figuras 29 e 30; nesta estão presentes todas as dispersões estudadas de fases superiores para a MD 1920. Todas as curvas apresentam máximo local na região próxima (mas nunca exatamente coincidente) ao Mn do polímero sintético, com alguma dispersão adicional. Isto indica a presença de substâncias de massa molar próxima (na verdade ligeiramente inferiores) ao Mn do polímero sintético, deslocando a curva no sentido da redução da massa molar média.

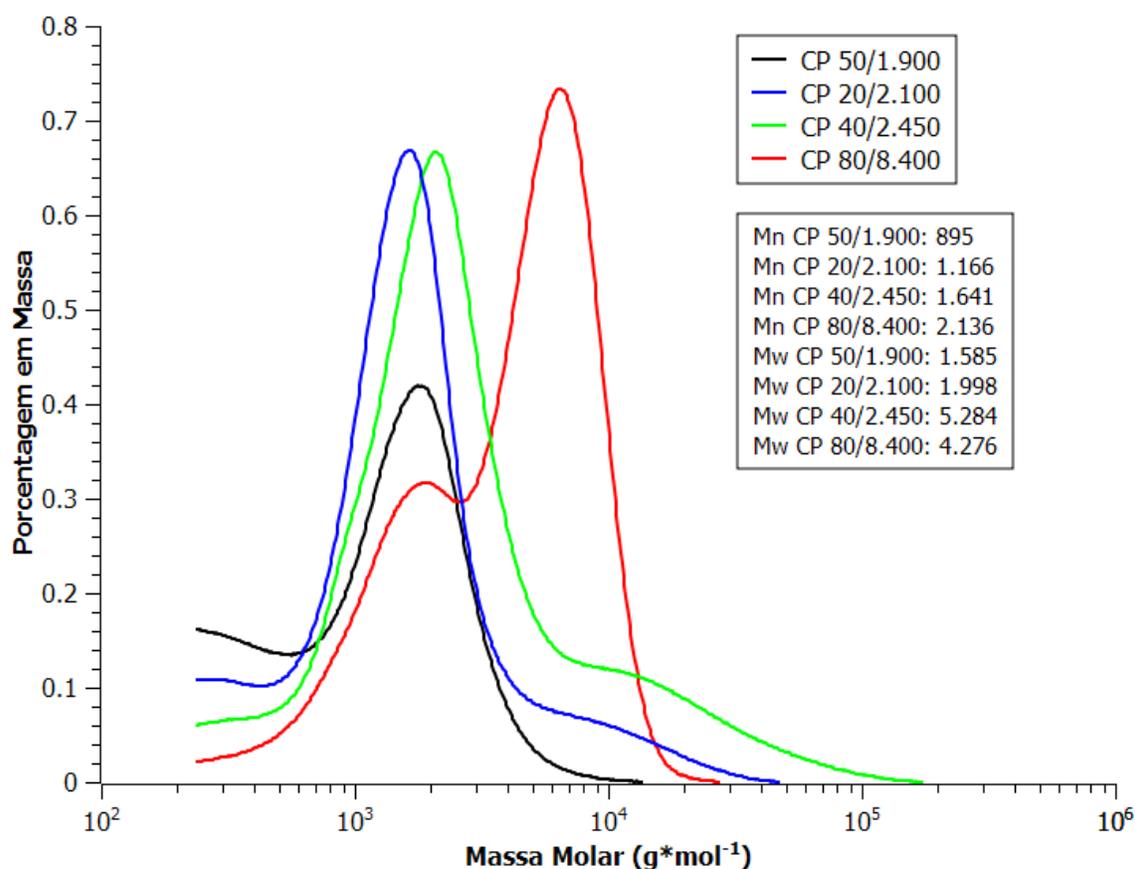


Figura 29: Dispersões de sistemas contendo polímeros sintéticos e MD 1920; fase superior.

O polímero CP 50/1.900 apresentou uma curva diferenciada, com maior quantidade de compostos de baixa massa molar e praticamente nenhum componente acima de 10^4 g/mol. A presença de compostos de maior massa molar nos cromatogramas de CP 20/2.100 e CP 40/2.450 indica menor segregação destas substâncias no caso destes polímeros.

Já as dispersões das fases inferiores são praticamente idênticas (vide Figura 30), refletindo a maior concentração do carboidrato nesta fase. As diferenças mais pronunciadas não podem ser explicadas pela presença do polímero, pois situam-se fora da massa molar destes, exceto CP 80/8.400 que,

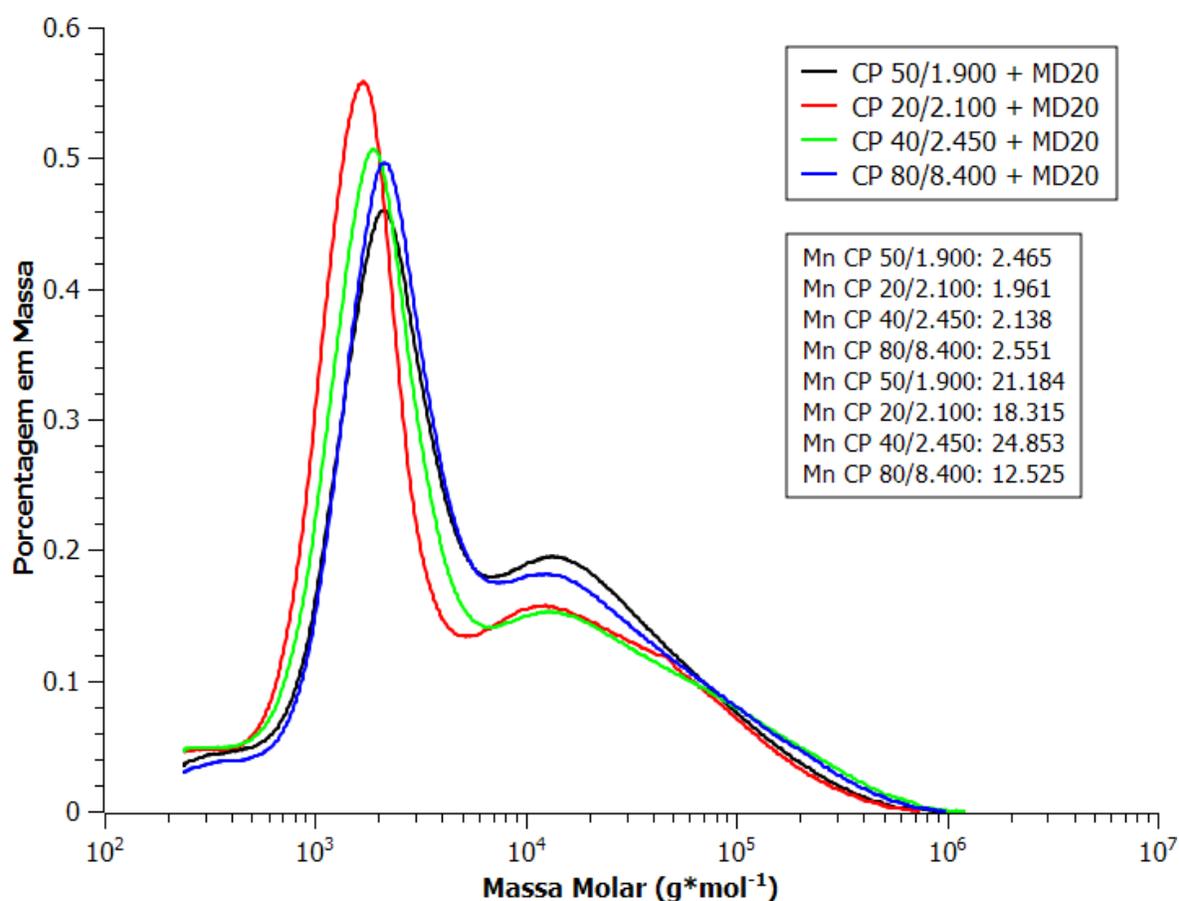


Figura 30: Dispersões de sistemas contendo polímeros sintéticos e MD 1920; fase inferior.

entretanto, está praticamente ausente na fase inferior e não deve alterar significativamente a curva. Estas são, portanto, creditadas à segregação de componentes entre as fases.

A comparação individual das dispersões dos polímeros CP 20/2.100 e CP 40/2.450 com MD 1920 nas fases superiores (Figura 31) revela curvas aparentemente semelhantes, porém com algumas diferenças observáveis. O polímero CP 40/2.450 revelou uma tendência a apresentar maior concentração de substâncias de massa molar mais elevada pois, dada a baixa dispersão do polímero sintético, a diferença entre as curvas na região acima de massa molar $3 \cdot 10^3$ g/mol pode ser explicada observando-se a comparação do diagrama de fases destes polímeros.

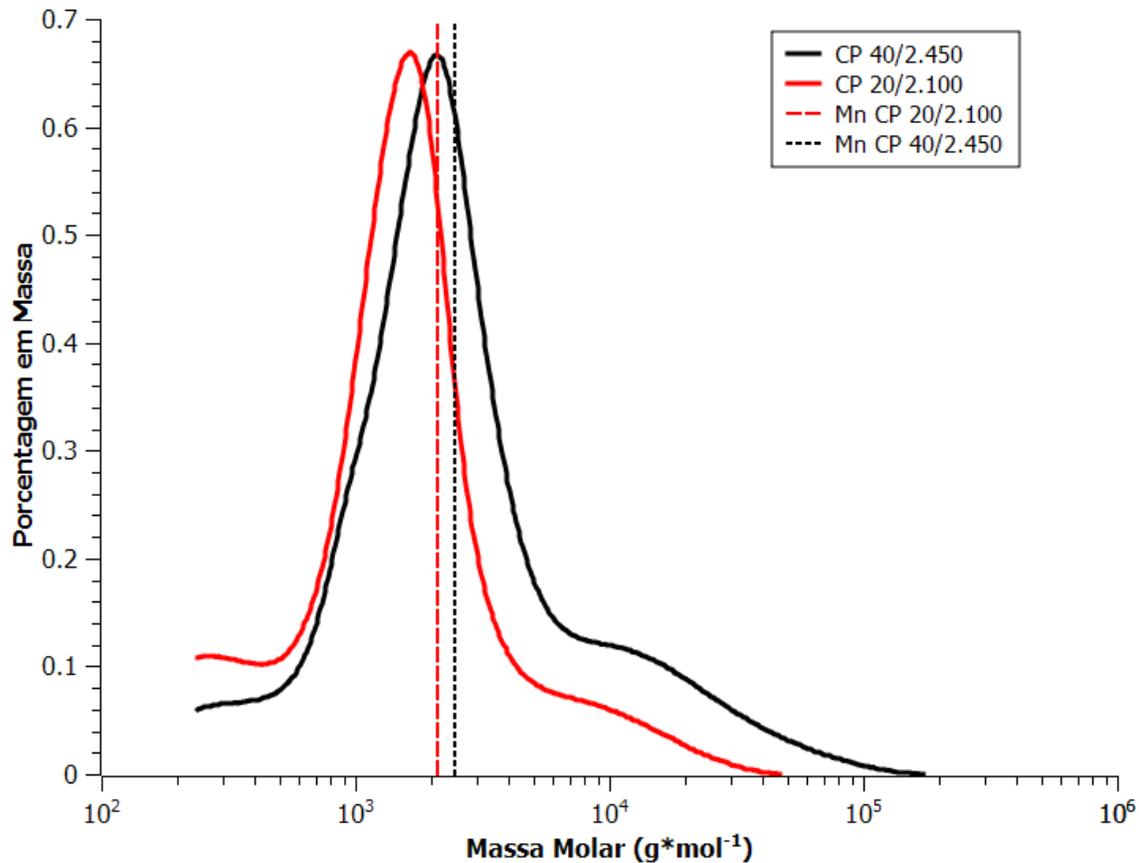


Figura 31: Dispersões dos sistemas CP 20/2.100 ou CP 40/2.450 + MD 1920; fase superior.

Para um mesmo ponto de mistura, CP 40/2.450 apresentará uma fase superior ligeiramente mais rica em carboidrato que CP 20/100, visto que sua binodal é mais afastada do eixo relativo à composição em termos do polímero. Há ainda uma ligeira diferença na região correspondente a glicose e maltose, que não está clara ser devida à influência do polímero ou apenas por tratar-se de sistemas diferentes. Os máximos das curvas estão deslocados entre si de, aproximadamente, o equivalente à diferença de massas molares dos polímeros. A não coincidência com os respectivos valores de M_n dos polímeros deve-se, muito provavelmente, à presença de carboidratos de massas molares da mesma ordem de grandeza. A Figura 32 ilustra o comparativo das fases inferiores. Pode-se

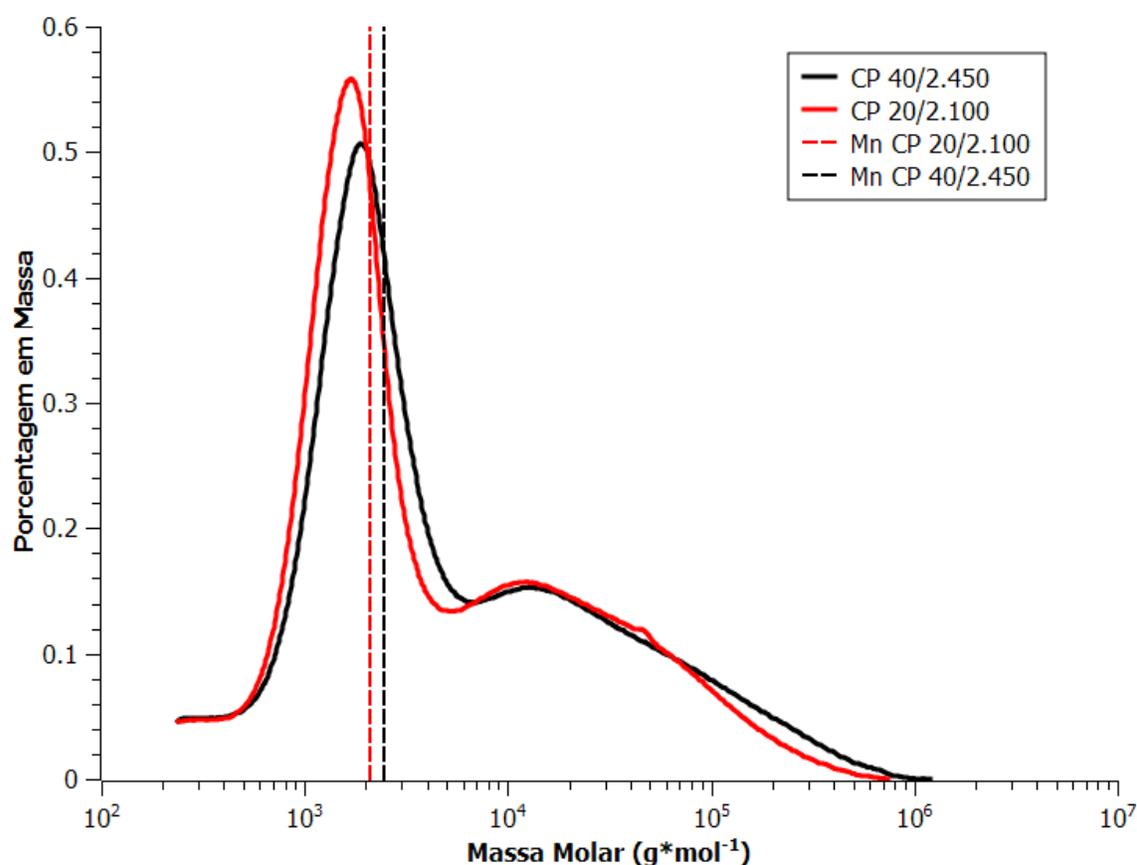


Figura 32: Dispersões dos sistemas CP 20/2.100 ou CP 40/2.450 + MD 1920; fase inferior.

inferir que há pouca diferença entre os cromatogramas, e que a mesma se concentra essencialmente na região do Mn dos polímeros.

Por fim, uma evidência adicional da segregação de componentes entre as fases é obtida pela construção de uma mistura hipotética com as mesmas composições das fases estudadas, porém utilizando-se no cálculo de Mn e Mw os dados de GPC das maltodextrinas puras. Obteve-se os dados denominados “hipotéticos” da Tabela 17.

Tabela 17: Dados de GPC para fases de alguns sistemas bifásicos estudados.

Sistema	GPC				Hipotético			
	Fase Superior		Fase Inferior		Fase Superior		Fase Inferior	
CP 50/1.900 + MD 1920	Mw	1.585	Mw	21.184	Mw	1.716	Mw	7.963
	Mn	895	Mn	2.465	Mn	1.315	Mn	1.099
	IP	1,77	IP	8,59	IP	1,31	IP	7,24
CP 80/8.400 + MD 1910	Mw	4.410	Mw	27.633	Mw	24.936	Mw	44.999
	Mn	2.226	Mn	2.834	Mn	5.958	Mn	2.996
	IP	1,98	IP	9,75	IP	4,19	IP	15,02
CP 80/8.400 + MD 1914	Mw	4.820	Mw	24.023	Mw	14.840	Mw	20.450
	Mn	2.437	Mn	2.564	Mn	4.724	Mn	1.522
	IP	1,98	IP	9,37	IP	3,14	IP	13,44
CP 80/8.400 + MD 1920	Mw	4.276	Mw	12.525	Mw	8.652	Mw	8.794
	Mn	2.136	Mn	2.551	Mn	3.722	Mn	1.069
	IP	2,00	IP	4,91	IP	2,32	IP	8,22
CP 40/2.450 + MD 1920	Mw	5.284	Mw	24.853	Mw	3.487	Mw	8.684
	Mn	1.641	Mn	2.139	Mn	2.211	Mn	1.015
	IP	3,22	IP	11,62	IP	1,58	IP	8,55
CP 20/2.100 + MD 1920	Mw	1.998	Mw	18.315	Mw	2.799	Mw	8.453
	Mn	1.166	Mn	1.961	Mn	1.984	Mn	1.046
	IP	1,71	IP	9,34	IP	1,41	IP	8,08
CP 20/2.100 + MD 1914	Mw	1.590	Mw	23.945	Mw	6.161	Mw	18.353
	Mn	1.135	Mn	2.493	Mn	1.969	Mn	1.574
	IP	1,40	IP	9,60	IP	3,13	IP	11,66
CP 20/2.100 + MD 1910 Tie Line 1	Mw	1.920	Mw	25.135	Mw	11.082	Mw	35.792
	Mn	1.199	Mn	2.825	Mn	2.288	Mn	2.804
	IP	1,60	IP	8,90	IP	4,84	IP	12,77
CP 20/2.100 + MD 1910 Tie Line 2	Mw	2.687	Mw	35.396	Mw	6.311	Mw	39.489
	Mn	1.326	Mn	2.859	Mn	2.188	Mn	2.881
	IP	2,03	IP	12,38	IP	2,88	IP	13,71

Os resultados indicam discrepâncias entre os dados experimentais e as composições hipotéticas. Em geral, os valores de M_n e M_w calculados a partir da não-segregação dos componentes tenderam aos valores do componente presente em maior concentração na fase analisada. O resultado mais evidente é o obtido para o sistema CP 80/8.400 + MD 1910, em que, devido à concentração indetectável de polímero na fase inferior, as massas molares médias calculadas para esta fase foram idênticas às calculadas para a MD 1910 pura. Entretanto, os valores obtidos por GPC são consideravelmente discrepantes, o que indica alteração na distribuição de massas molares da maltodextrina. Como a baixa concentração de polímero nesta amostra é uma constatação experimental, não há outra alternativa para justificar as diferenças que a segregação dos componentes do carboidrato entre as fases.

Os demais dados estão de acordo com o esperado, com valores de M_n e M_w na fase superior quase sempre maiores que o calculado a partir do GPC, refletindo a maior presença de carboidratos de baixa massa molar nas fases reais. Nas fases inferiores, os valores hipotéticos tenderam a ser menores que os obtidos por GPC, indicando a presença irreal de carboidratos de baixa massa molar. As exceções correspondem ao sistema CP80/8.400 + MD 1910, cuja concentração de polímero sintético é indetectável na fase inferior, fazendo com que os valores calculados aproximem-se daqueles das maltodextrinas puras, por sua vez sempre maiores que os obtidos para as fases, e aos sistemas CP20/2.100 + MD 1910. Para estes sistemas, supõe-se que a baixa concentração de maltodextrina requerida para a formação de fases tenha levado à não-detecção de componentes de maior massa molar pela cromatografia, resultando nos valores experimentais menores que os hipotéticos.

6.1.6. Efeitos da Temperatura

Uma característica frequentemente associada em literatura a sistemas bifásicos semelhantes aos estudados neste trabalho é sua sensibilidade a variações de temperatura. Esta sensibilidade deriva das características do polímero sintético, contendo unidades oxietileno (mais hidrofílicas) e oxipropileno (mais hidrofóbicas). Pode-se obter composições das fases significativamente diferentes dentro de faixas estreitas (± 10 °C), e esta peculiaridade é referida em literatura como “termossensibilidade”. Esta característica é empregada na reciclagem dos componentes após um processo de purificação, por exemplo. A Figura 33 ilustra três diagramas com linhas de amarração obtidas a temperaturas distintas. Comparações são possíveis visto que as linhas de amarração se cruzam e pontos de mistura hipotéticos podem ser colocados nestes cruzamentos, validando a comparação entre as composições das fases em equilíbrio. Nota-se

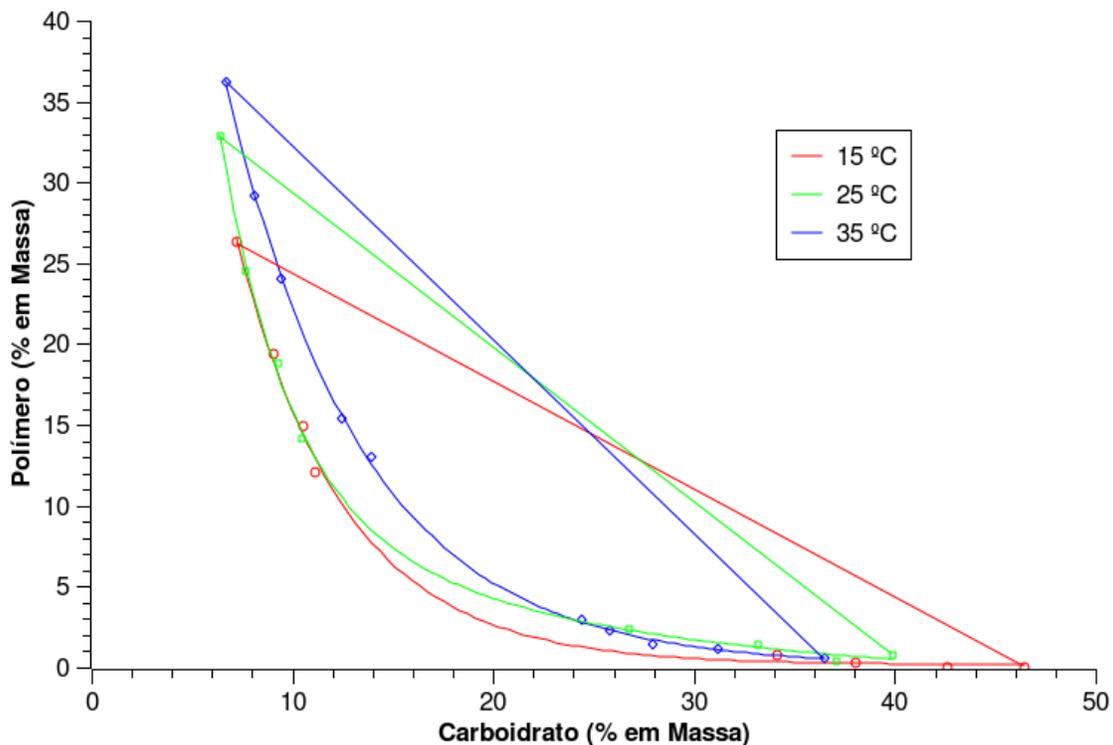


Figura 33: Diagrama CP40/2.450 + MD 1914 a três diferentes temperaturas

que a região bifásica não sofre grandes alterações, havendo apenas pequeno aumento da solubilidade do carboidrato na fase polimérica a 35 °C, enquanto a solubilidade do polímero na fase rica em carboidrato sofre alteração ainda menos perceptível, porém contínua entre os diferentes diagramas. A fase rica em carboidrato tende a excluir o polímero nos três casos, mas a fase rica em polímero sintético tende a apresentar diferença persistente no caso do diagrama obtido a 35 °C em relação aos outros.

As alterações são notáveis principalmente na inclinação das linhas de amarração, havendo também influência considerável no comprimento destas. De qualquer modo, é marcante a diferença na composição de equilíbrio entre as fases com a variação da temperatura, o que justifica a utilização desta variável para recuperação de componentes após o processo desejado.

A Figura 34 ilustra os diagramas obtidos, também a três diferentes temperaturas, com o polímero CP20/2.100 e a MD 1914. Como se pode notar as diferenças se concentram na inclinação das linhas de amarração. A elevação da temperatura leva a fases mais ricas em polímero, facilitando sua recuperação num processo extrativo.

Outra consideração sobre esse diagrama é possível observando-se as fases poliméricas. Nota-se que, com o aumento da temperatura, a quantidade de carboidrato na fase polimérica tende a ser mais variável ao longo das linhas de amarração, enquanto a quantidade de polímero na fase rica em carboidrato tende ao observado em geral, ou seja, valores muito baixos de concentração do polímero sintético. As diferenças residem, essencialmente, nas quantidades de água e carboidrato.

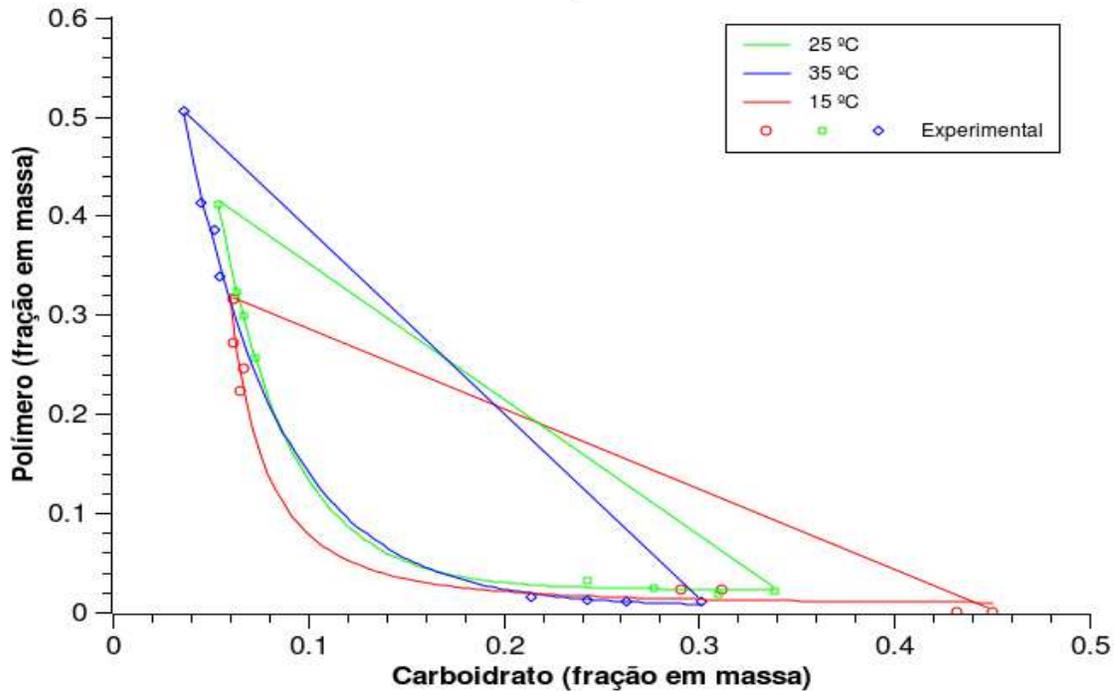


Figura 34: Diagrama CP20/2.100 + MD 1914 a três diferentes temperaturas.

Definindo-se um coeficiente de partição K_i do componente i entre as fases como a razão entre as concentrações mássicas em cada fase (Equação 1), obtém-se um parâmetro de comparação para os componentes às diferentes temperaturas. Os resultados para o sistema CP 40/2.450 + MD 1914 estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18: Coeficientes de partição em função da temperatura para o sistema CP40/2.450 + MD 1914, a três diferentes temperaturas.

15 °C			25 °C			35 °C		
K_{pol}	K_{md}	K_{H2O}	K_{pol}	K_{md}	K_{H2O}	K_{pol}	K_{md}	K_{H2O}
15,47	0,33	1,13	6,04	0,39	1,06	6,61	0,48	1,00
1,21	0,28	1,21	13,61	0,28	1,1	4,8	0,53	1,01
2,21	0,21	1,03	67,56	0,21	1,08	16,54	0,34	0,94
3,21	0,20	1,04	44,83	0,16	1,02	26,49	0,26	0,93
-	-	-	-	-	-	64,63	0,18	0,91

Não se percebe de imediato uma tendência clara a partir destes dados. Com o aumento da temperatura há uma tendência maior de particionamento do polímero para a fase superior, enquanto o carboidrato apresenta leve tendência a concentrar-se na fase inferior na passagem de 25 °C para 35 °C. Como a água também apresenta ligeira tendência inversa com a elevação da temperatura, observa-se o efeito apresentado na Figura 33. A Figura 35 ilustra graficamente os resultados tabulados dos coeficientes de partição da água e do carboidrato.

Já o polímero sintético apresentou resultados bastante variáveis e sem tendências aparentes, mascaradas provavelmente pela baixa concentração de polímero na fase inferior, comparável ao erro experimental. Os resultados para K_p estão ilustrados na Figura 36.

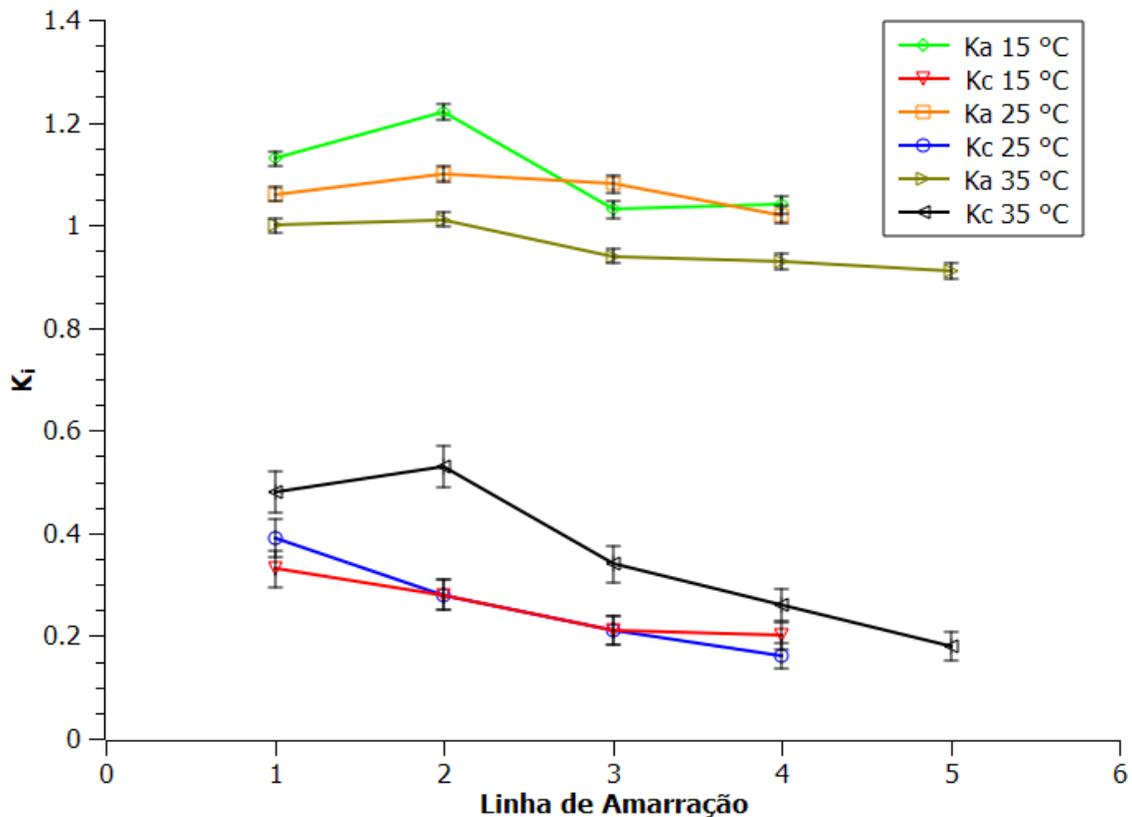


Figura 35: Coeficientes de partição de água e carboidrato para o sistema CP 40/2.450 + MD 1914.

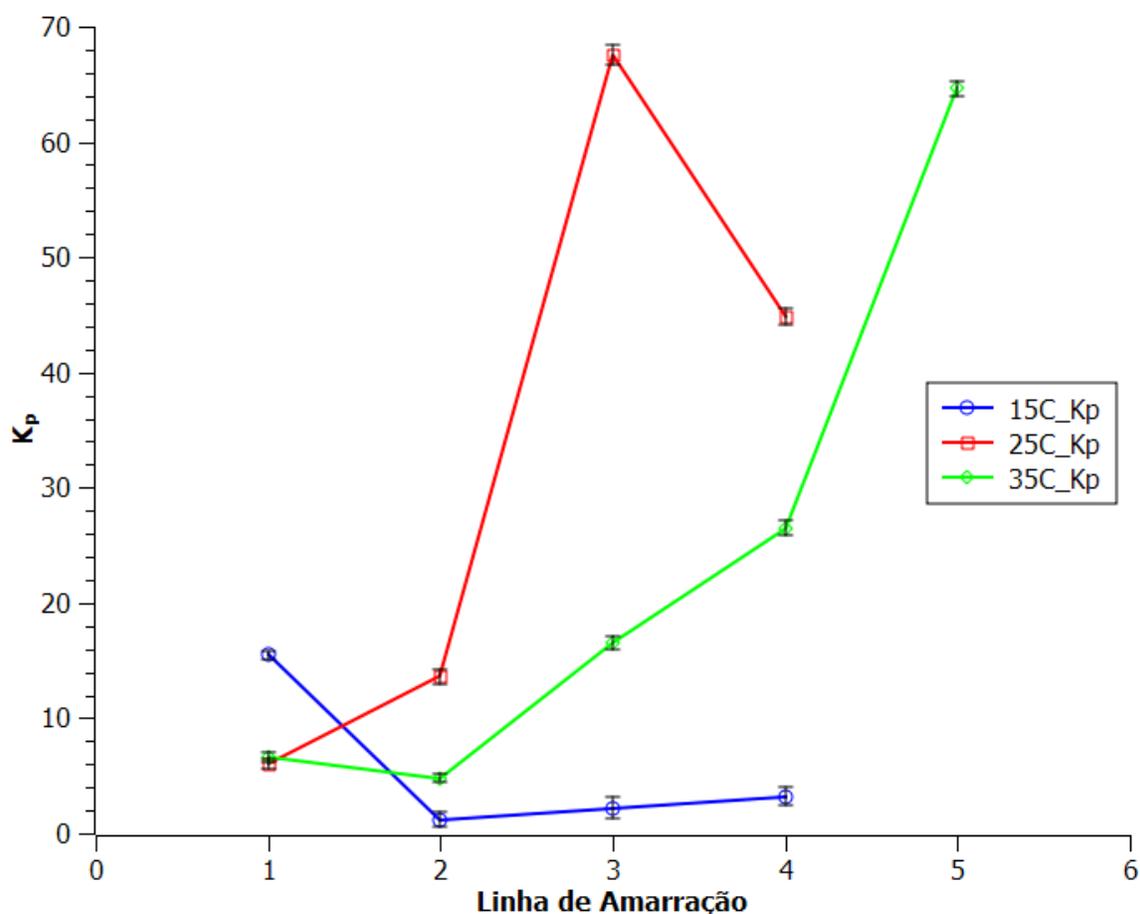


Figura 36: Coeficientes de partição do polímero sintético para o sistema CP 40/2.450 + MD 1914.

O sistema CP 20/2.100 + MD 1914 apresentou resultados semelhantes, como se pode observar pela Tabela 19 e pela Figura 37. A água tendeu mais claramente a particionar para a fase inferior com o aumento da temperatura, enquanto a concentração do carboidrato permaneceu razoavelmente constante.

Tabela 19: Coeficientes de partição para os componentes do sistema CP 20/2.100 + MD 1914 a três diferentes temperaturas.

15 °C			25 °C			35 °C		
K_{pol}	K_{md}	K_{H_2O}	K_{pol}	K_{md}	K_{H_2O}	K_{pol}	K_{md}	K_{H_2O}
505,99	0,14	1,13	8,09	0,3	0,92	46,8	0,12	0,67
> 50,00*	0,16	1,21	12,16	0,24	0,9	38,65	0,17	0,75
11,38	0,2	1,03	18,42	0,2	0,91	31,21	0,21	0,75
9,72	0,22	1,04	20,03	0,16	0,83	21,49	0,26	0,79

*Estimado a partir do desvio-padrão.

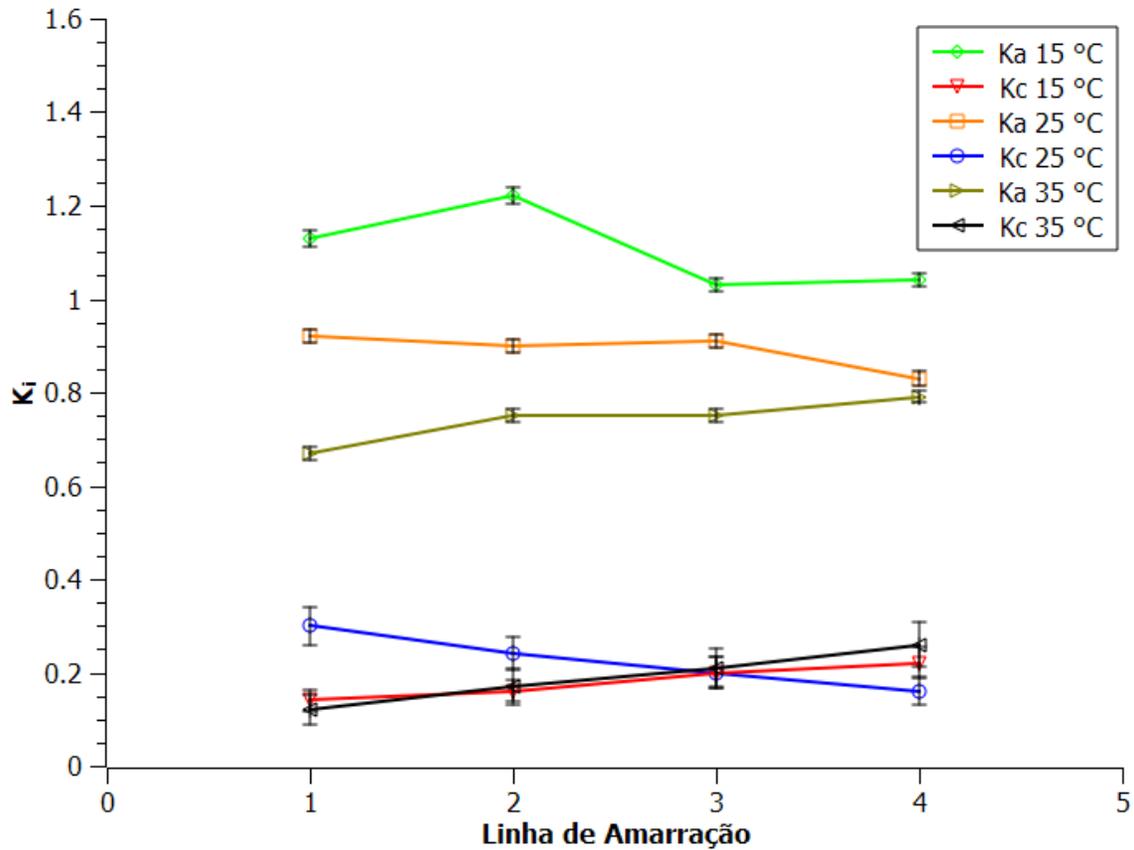


Figura 37: Coeficientes de partição de água e carboidrato para o sistema CP 20/2.100 + MD 1914, a três diferentes temperaturas.

Devido à escala de valores consideravelmente diferente, os coeficientes de partição deste polímero também são analisados em gráfico separado, apresentado na Figura 38. Pode-se, neste caso, perceber tendências claras ao longo das linhas de amarração a uma determinada temperatura, porém não há uma tendência clara entre as diferentes temperaturas.

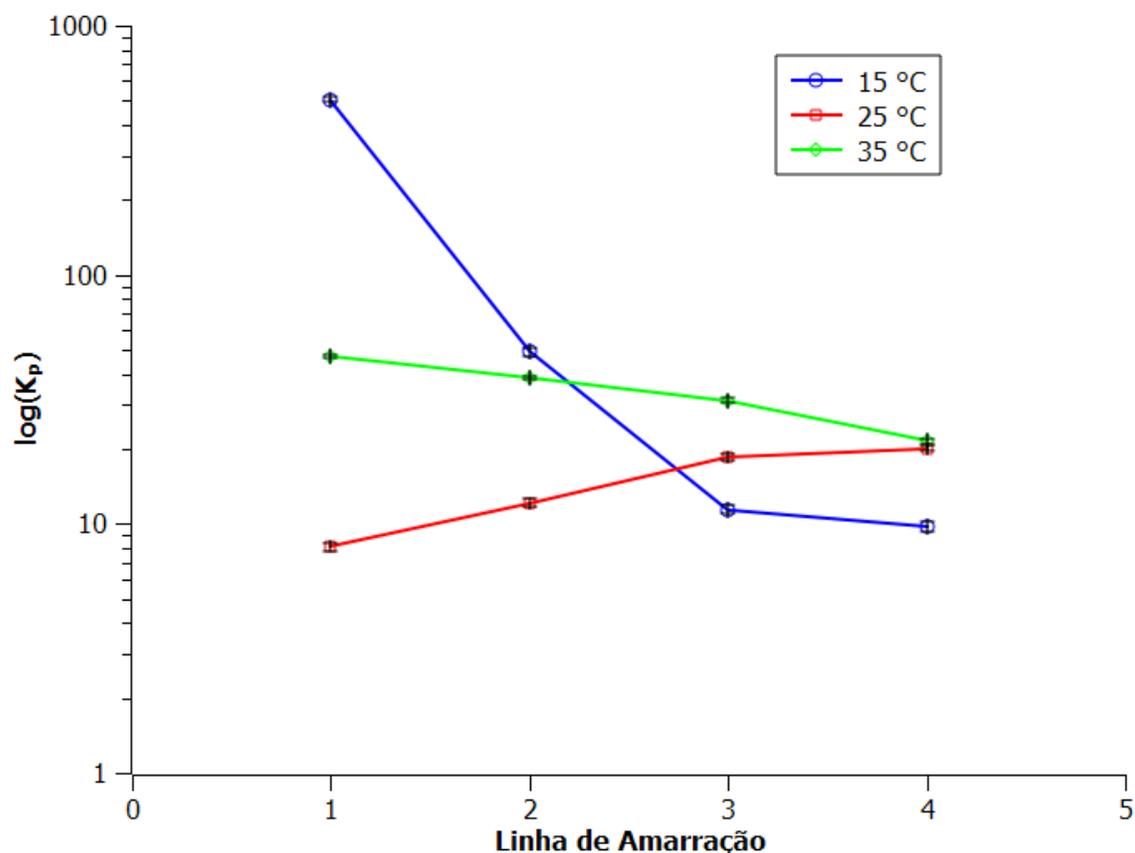


Figura 38: Coeficientes de partição do polímero sintético para o sistema CP 20/2.100 + MD 1914 a três diferentes temperaturas.

A Tabela 20 e a Figura 39 apresentam o coeficiente de partição dos carboidratos como função da massa molar. Tendo como exemplo os sistemas contendo CP 20/2.100, com que foram preparados sistemas com todos os carboidratos disponíveis, pode-se inferir que não foi observada dependência significativa do K_c em função da massa molar, apenas com o ponto de mistura, o que seria de certa forma esperado.

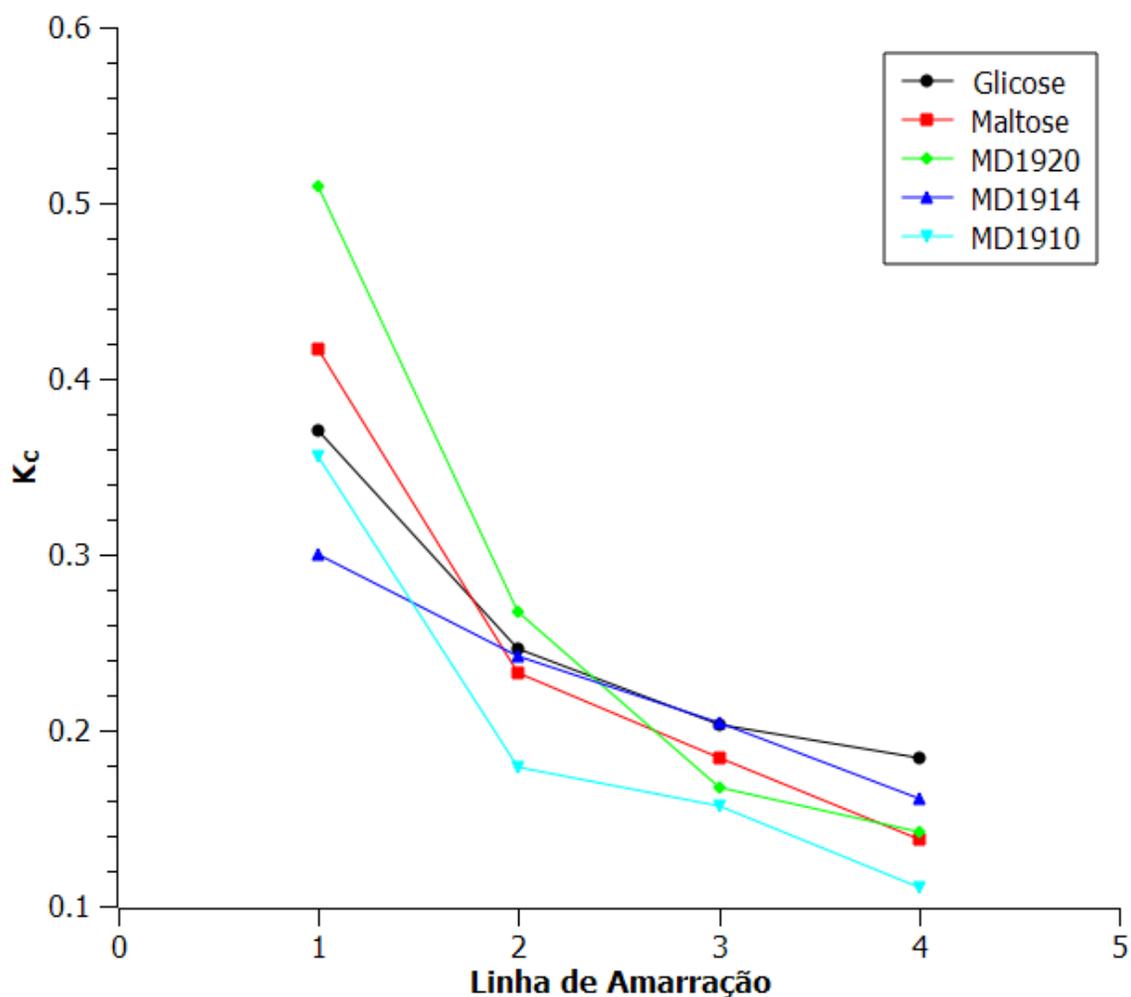


Figura 39: Coeficientes de partição dos carboidratos utilizados; sistemas contendo polímero sintético CP 20/2.100.

Tabela 20: Coeficientes de partição (K_c) dos diferentes carboidratos em sistemas contendo CP 20/2.100

L. A. ^a	Glicose	Maltose	MD 1920	MD 1914	MD 1910
1	0,37	0,42	0,17	0,3	0,36
2	0,25	0,23	0,27	0,24	0,18
3	0,18	0,18	0,51	0,2	0,16
4	0,2	0,14	0,14	0,16	0,11

^aLinha de amarração.

Também avaliou-se o comportamento da inclinação (STL) e do comprimento da linha de amarração (TLL) em função da temperatura, de acordo com as definições de ZASLAVSKY (1995) (Equações 36 e 37, respectivamente).

$$STL = \frac{(\Delta C(P))}{(\Delta C(Q))} \quad (36)$$

$$TLL = \sqrt{[\Delta C(P)]^2 + [\Delta C(Q)]^2} \quad (37)$$

$\Delta C(P)$ e $\Delta C(Q)$ são as diferenças de concentrações mássicas, respectivamente, dos compostos P e Q nas fases superior e inferior. Com base nas Equações 36 e 37, obteve-se os dados ilustrados nas Figuras 40 e 41, e os dados das tabelas de composições dos diagramas de ELL ternários do Anexo II.

A temperatura constante, observa-se que o STL (Figura 40) é razoavelmente constante através das linhas de amarração, em concordância com a afirmativa corrente em literatura.

Já com relação ao efeito da temperatura, esta exerce influência marcante sobre o STL, em acordo com a literatura. Um teste de hipótese (teste-t) ou mesmo uma análise de variância confirmam que as inclinações das linhas de amarração são significativamente diferentes entre si para todos os sistemas estudados a diferentes temperaturas. Porém nota-se que, com o aumento de 15 para 35 °C, na fase superior apenas a quantidade de polímero é significativamente alterada, enquanto a de carboidrato permanece praticamente constante, pelo menos nas linhas de amarração mais distantes do ponto crítico. Comportamento semelhante é observado na fase inferior, em que a concentração de carboidrato é

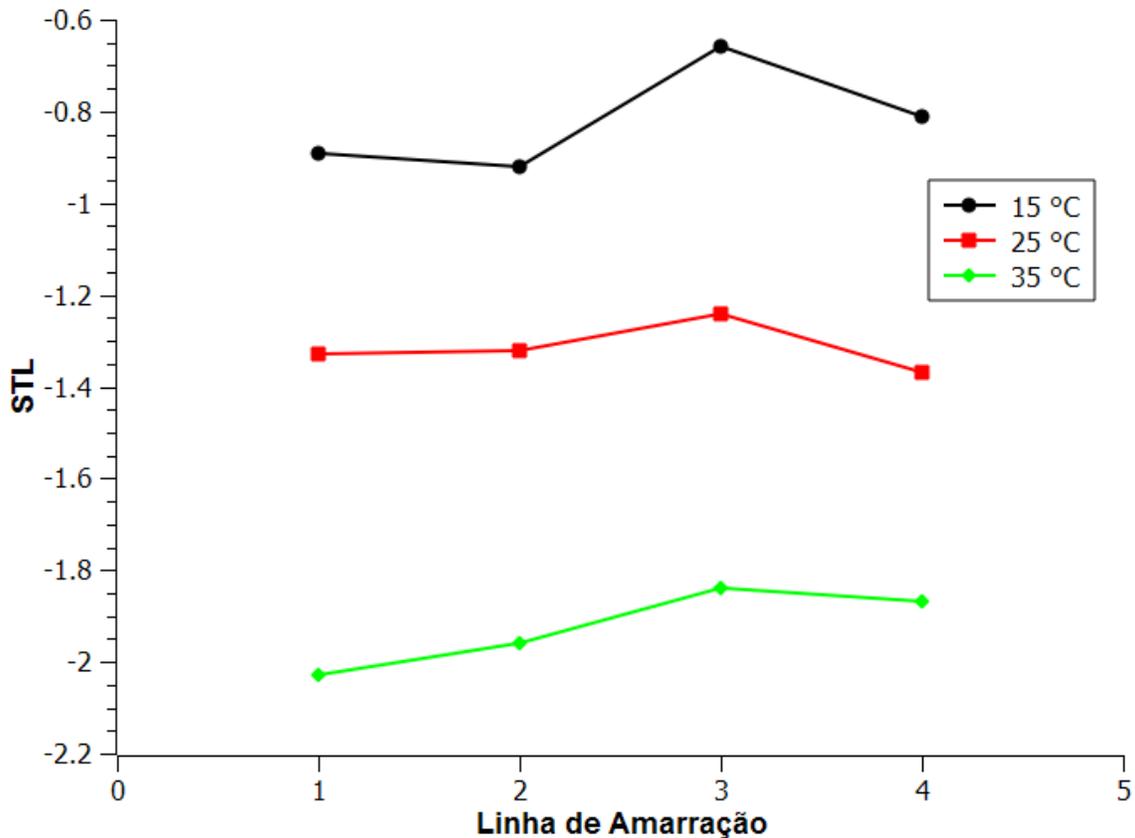


Figura 40: Inclinação da linha de amarração para três diferentes temperaturas. Sistema CP20/2.100 + MD 1914.

quase imperceptivelmente alterada, embora nesta fase a quantidade de polímero seja muito pequena.

O TLL também é, em média, significativamente alterado pela temperatura. A Figura 41 mostra os dados calculados para o mesmo sistema, de acordo com a Equação 37. Percebe-se que o efeito da temperatura é insignificante entre 15 e 25 °C, mas para 35 °C há uma diferença observável entre os sistemas. Isto mostra que, na temperatura mais elevada, as fases tenderam a apresentar maior concentração em seus componentes característicos, ou seja, a fase superior tornou-se mais rica em polímero sintético e a fase inferior mais rica em carboidrato.

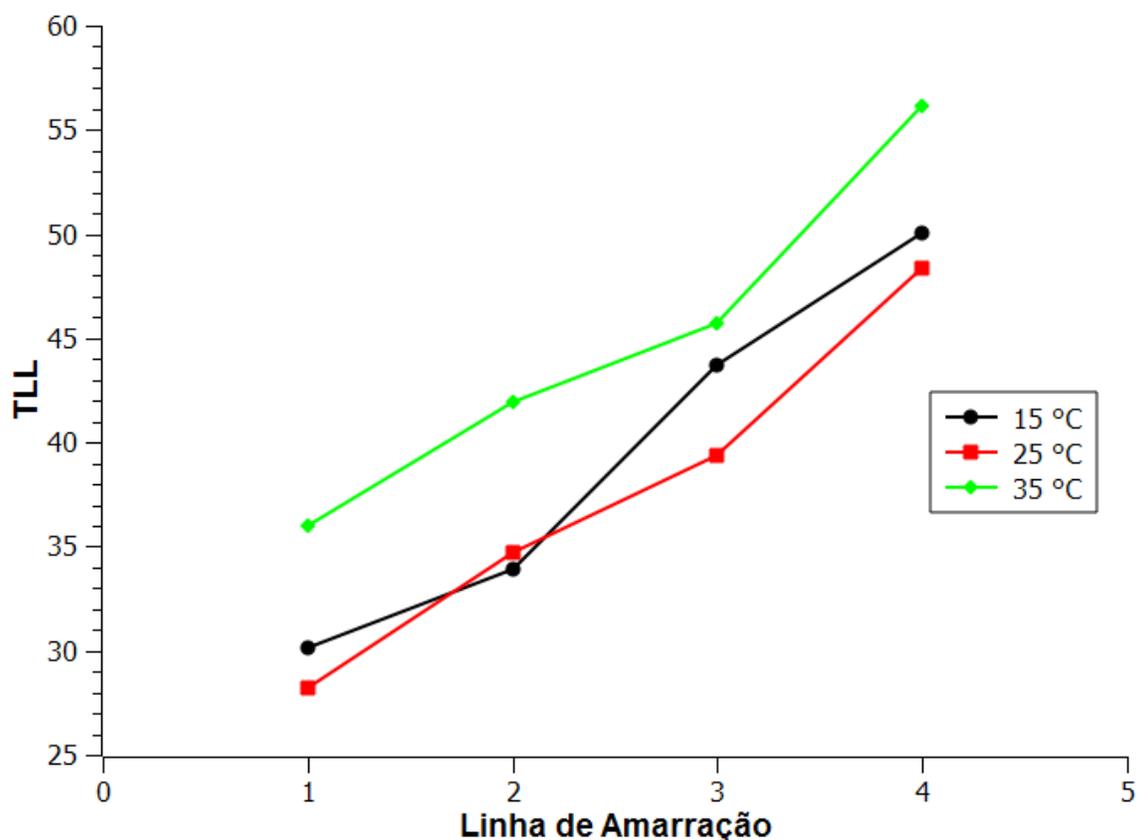


Figura 41: Comprimento da linha de amarração (TLL) para o sistema CP20/2.100 + MD 1914.

6.1.6.1. Sistemas Trifásicos

Durante o desenvolvimento do trabalho, observou-se que sistemas formados pelo polímero sintético CP 10/1.100 e as três Maltodextrinas disponíveis apresentavam três fases líquidas distintas. Os dados de ELLL para os sistemas estudados estão apresentados nas Tabelas 21 a 23. Note-se que o sistema CP10/1.100 + MD 1920 apresentou uma região bifásica, correspondente às duas últimas linhas de amarração na Tabela 23. Estes sistemas não foram utilizados para modelagem termodinâmica. Entretanto, trata-se de uma observação de interesse, pois o uso preconizado de SABs é para a purificação de compostos pelo

seu particionamento entre fases líquidas e, com sistemas polifásicos, tem-se mais graus de liberdade para separação de uma gama maior de substâncias. Um exemplo deste conceito está ilustrado na Figura 42, em que dois corantes (azul de metileno e alaranjado de metila) foram particionados para duas fases distintas e uma terceira fase permaneceu límpida.

Tabela 22: Dados de equilíbrio para o sistema trifásico CP 10/1.100 + MD 1910. Porcentagem em massa.

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Intermediária		Fase Inferior	
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato
23,16	18,84	71,78	0,64	22,61	8,84	0,96	39,65
24,50	18,11	75,14	0,48	24,12	7,83	2,05	43,35
24,66	15,27	67,68	0,67	24,57	6,95	3,25	38,87
26,02	18,26	67,47	0,56	24,32	8,30	0,77	40,56

Tabela 21: Dados de equilíbrio para o sistema trifásico CP 10/1.100 + MD 1914. Porcentagem em massa.

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Intermediária		Fase Inferior	
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato
25,85	19,53	72,84	0,66	29,40	11,50	2,34	38,86
26,29	15,65	69,38	0,67	22,76	9,93	4,13	37,66
26,44	18,66	75,00	0,62	21,82	11,41	3,60	40,33
27,45	18,10	69,23	0,62	31,61	10,80	3,14	37,36

Tabela 23: Dados de equilíbrio para o sistema trifásico CP 10/1.100 + MD 1920. Porcentagem em massa.

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Intermediária		Fase Inferior	
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato
30,10	16,53	73,34	0,70	18,55	16,89	6,17	34,85
30,97	17,49	74,65	0,95	16,44	19,78	7,23	33,30
33,09	22,94	75,31	0,71	-	-	5,57	37,00
33,76	18,71	73,33	0,77	-	-	8,68	29,90

Conforme observação anterior, estes sistemas apresentaram elevados desvios nos balanços de massa experimentais. Isto provavelmente ocorreu

devido à técnica utilizada para coleta de amostras. Por este motivo, os dados de composição das fases aqui apresentados não devem ser tomados como definitivos e são merecedores de estudos mais amplos, dado que a formação das três fases e o equilíbrio do sistema puderam ser confirmados.

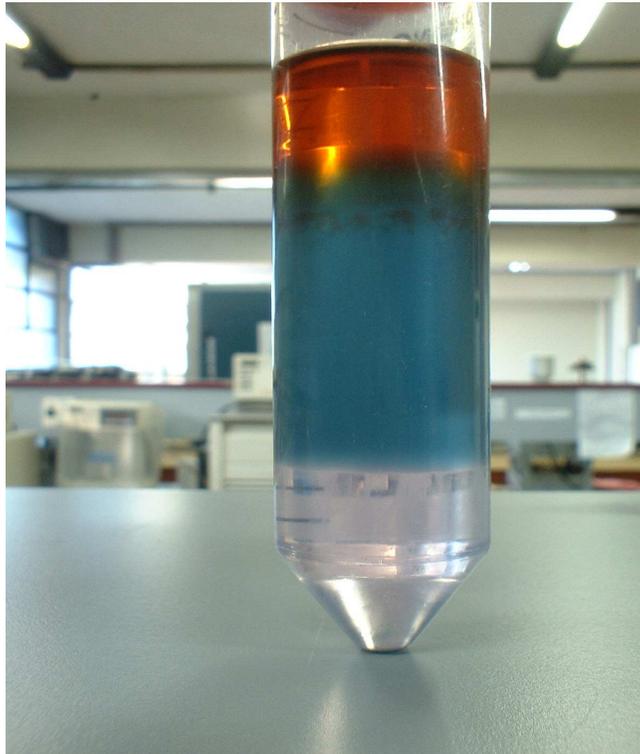


Figura 42: Sistema trifásico estudado

6.2. Modelagem e Predição

Os modelos termodinâmicos em geral descreveram corretamente os dados experimentais obtidos, à exceção do modelo UNIFAC e, em alguns casos, do modelo Flory-Huggins. Quantitativamente, o melhor modelo foi o UNIQUAC sem restrição de parâmetros, seguido pela mesma equação com os parâmetros restritos de acordo com ALVAREZ JULIÁ et al. (2004). O modelo Flory-Huggins apresentou desempenho intermediário, enquanto o modelo UNIFAC forneceu os piores resultados.

Dados experimentais obtidos em trabalho anterior (MONTEIRO FILHO, 2001) foram utilizados nesta modelagem para enriquecimento do banco de dados. Parâmetros de interação foram reajustados utilizando-se softwares adequados. Em todos os ajustes, diversos valores para inicialização dos parâmetros foram tentados, e a modelagem prosseguiu em função do melhor conjunto inicial.

Modelo de Flory-Huggins (F-H)

O modelo de Flory-Huggins foi testado utilizando-se software desenvolvido pelo Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade Politécnica da USP. Inicialmente, os parâmetros de interação Flory-Huggins obtidos a partir dos dados de atividade de água e calculados pela Equação 35, foram utilizados para predizer o ELL de alguns sistemas ternários. Os resultados em geral não foram bons salvo algumas exceções, e não se esperava bom desempenho neste caso, tendo-se em vista as limitações inerentes ao modelo e o uso de parâmetros oriundos indiretamente de ELV. A obtenção de parâmetros a partir da regressão dos dados experimentais de ELL não invalida de todo a predição, pois estes dados seriam, de qualquer modo,

necessários para o uso da Equação 35. Outra possível fonte da predição errônea é que o parâmetro é calculado a partir da composição do sistema no ponto crítico, que é necessariamente aproximada.

Ajustando-se o parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$ em função dos dados experimentais, em lugar de calculados pela Equação 35, houve melhora significativa nas correlações. A equação não fornece parâmetros negativos, o que foi o caso em alguns sistemas. O ajuste de mais parâmetros, por outro lado, significou para parte dos sistemas correlações comparáveis às obtidas com o modelo UNIQUAC.

A inclusão da polidispersão representou uma melhora geral nos ajustes até seis pseudo-componentes (P. C.). A partir deste valor, não se obtinha melhora significativa nos desvios médios entre dados experimentais e calculados pelo modelo, bem como se aumentava consideravelmente o tempo de cálculo. Portanto, este foi o número de pseudo-componentes adotado como limite superior.

Os sistemas contendo o polímero CP 80/8.400 foram mal correlacionados, mesmo após ajuste do parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$, com predição de fases praticamente auto-exclusivas. Note-se que os parâmetros $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$ e $\chi_{\text{MD-H}_2\text{O}}$ foram obtidos de um conjunto relativamente pequeno de dados experimentais de a_w , devido à solubilidade reduzida de ambos os solutos em água comparativamente aos demais e que estes parâmetros são numericamente muito diferentes entre si. Estes sistemas foram bem modelados ajustando-se os parâmetros $\chi_{\text{POL-MD}}$ e $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$, mantendo-se o parâmetro $\chi_{\text{MD-H}_2\text{O}}$ fixo oriundo da modelagem de a_w , ou se ajustando os três parâmetros conjuntamente, com desvios globais inferiores a 3%, boa estimativa das inclinações das linhas de amarração e melhora do ajuste com o aumento do número de pseudo-componentes. O ajuste dos parâmetros $\chi_{\text{POL-MD}}$ e $\chi_{\text{MD-H}_2\text{O}}$ conjuntamente não trouxe bons resultados.

Comportamento semelhante foi observado nos sistemas contendo o polímero CP 10/1.100, mas, nestes casos, não houve correlação satisfatória pelo modelo F-H com qualquer estratégia de reajuste de parâmetros adotada. As estimativas de composições das fases foram bastante incorretas, embora a inclinação das linhas de amarração tenha sido razoavelmente bem calculada. No caso deste polímero (CP 10/1.100), apenas dois sistemas foram medidos experimentalmente e correlacionados: CP 10/1.100 + glicose e CP 10/1.100 + maltose, portanto não houve abordagem por pseudo-componentes. Os sistemas contendo este polímero e maltodextrina não foram modelados por serem trifásicos. Estes sistemas possuem comportamento peculiar, pois os pontos críticos de ambos são muito próximos da composição livre de carboidrato (a temperatura crítica do sistema binário água – polímero sintético é muito próxima da temperatura de trabalho do sistema ternário). Além disso, a observação do comportamento trifásico com as maltodextrinas utilizadas é outro indicativo que sistemas contendo este polímero possuem comportamento especial, merecedor de estudos mais amplos.

Sistemas contendo o polímero CP 50/1.900 foram razoavelmente bem modelados ajustando-se apenas o parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$, com desvios globais entre 4,2% e 5,5% para as composições calculadas mas predição incorreta da inclinação das linhas de amarração. A abordagem por pseudo-componentes trouxe ligeira melhora aos resultados, o que foi observado para outros sistemas. Ajustando-se conjuntamente pelo menos dois parâmetros, a melhora na correlação foi significativa, com desvios globais inferiores a 3,2% nas composições e boa correlação da inclinação das linhas de amarração. O ajuste simultâneo dos três parâmetros não significou melhora no resultado global.

Já os sistemas contendo o polímero CP 40/2.900 não foram bem modelados. Apesar do desvio global relativamente baixo e de uma predição razoavelmente correta da região bifásica no caso da modelagem considerando-se a maltodextrina monodispersa, as linhas de amarração apresentaram inclinações consideravelmente diferentes das experimentais. Para o sistema CP 40/2.900 + MD 1914 houve predição de miscibilidade total na linha de amarração mais próxima do ponto crítico na abordagem com seis pseudo-componentes, embora o desvio global deste sistema tenha sido o menor.

Os sistemas CP 20/2.100 + glicose e CP 20/2.100 + maltose não foram bem correlacionados, com predição errônea da região bifásica e inclinação das linhas de amarração consideravelmente diferentes das experimentais. Mesmo o reajuste dos três parâmetros não resultou em melhora da correlação.

Já os sistemas CP 20/2.100 + Maltodextrinas foram melhor correlacionados, exceto pela inclinação das linhas de amarração. O ajuste apenas do parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$ não trouxe bons resultados, sendo necessário o ajuste concomitante do parâmetro $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$. A Figura 43 ilustra o sistema CP 20/2.100 + MD 1914, com ajuste concomitante de todos os parâmetros, cujo resultado foi bom dentro do geral para o modelo Flory-Huggins.

Nota-se certa discrepância na representação da fase rica em polímero, enquanto a fase rica em carboidrato foi muito bem correlacionada. As inclinações das linhas de amarração calculadas também apresentaram ligeiro desvio em relação aos valores experimentais.

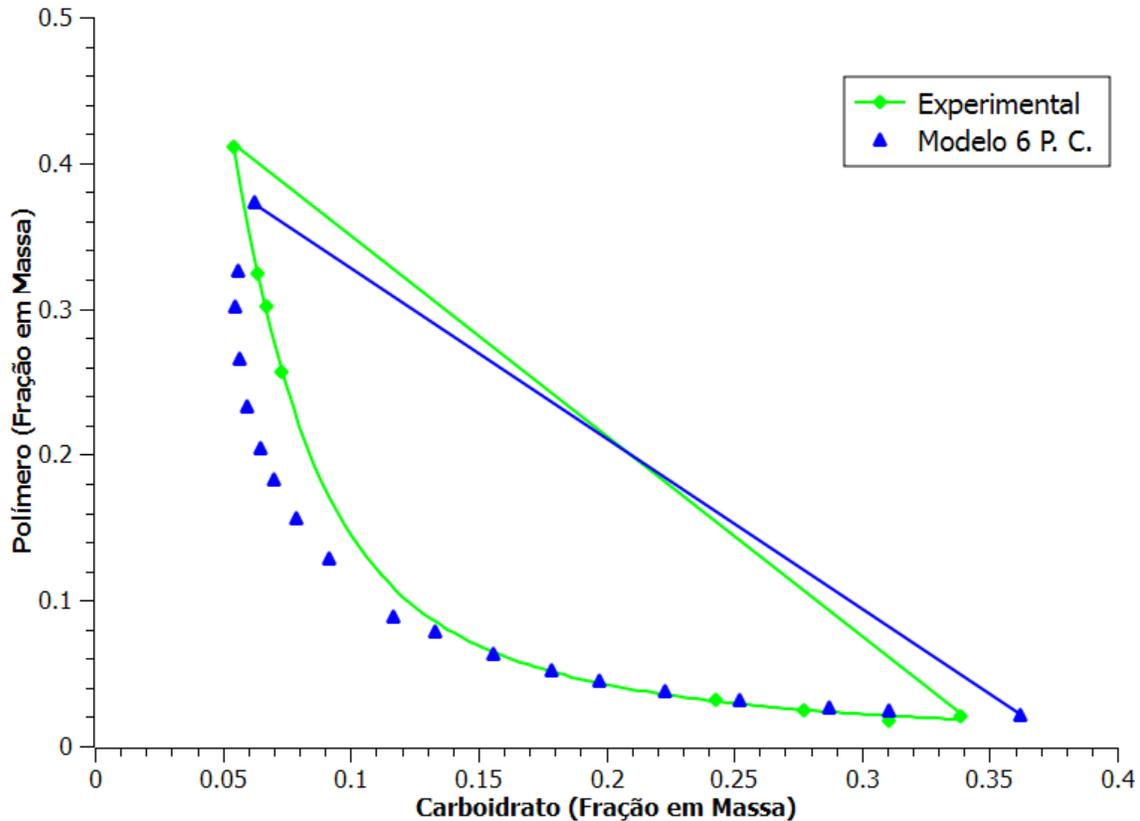


Figura 43: Comparação entre dados experimentais e calculados pelo modelo Flory-Huggins para o sistema CP 20/2.100 + MD 1914.

Os sistemas CP 40/2.450 foram razoavelmente bem correlacionados, exceto pela inclinação das linhas de amarração experimentais. O sistema CP 40/2.450 + MD 1920 apresentou piora na correlação com o aumento do número de pseudo-componentes, enquanto os demais foram correlacionados de maneira semelhante. Esta predição errônea pode ser parcialmente creditada à restrição imposta pela Equação 35, que $\chi_{MD-H_2O} \approx \chi_{POL-H_2O}$, o que não é exatamente verdadeiro no caso do sistema CP 40/2.450 + MD 1914. Neste sistema, o ajuste do parâmetro de interação entre carboidrato e polímero sintético resultou em boa predição do ELL com os demais parâmetros oriundos dos ajustes de a_w .

Para o sistema CP 40/2.450 + MD 1920, em que a restrição é aproximadamente obedecida, também foi necessário o ajuste do parâmetro carboidrato – polímero sintético, novamente com boa predição do ELL. Em ambos os casos, entretanto, o parâmetro obtido foi ligeiramente positivo, condizente com a predição da Equação 35.

Quanto aos sistemas envolvendo polímeros mais hidrofóbicos, a modelagem com a equação F-H resultou em boa representação dos dados experimentais, apenas com a ressalva de predição de ausência do polímero na fase rica em carboidrato nos três sistemas, sendo que, na verdade, esta concentração é apenas muito baixa, porém detectável. Este pequeno desvio pode ser creditado muitas vezes ao método numérico utilizado para regressão dos parâmetros.

Em suma, a modelagem pela equação Flory-Huggins pôde ser considerada satisfatória, com a observação dos seguintes aspectos:

- O uso exclusivo de parâmetros oriundos de ELV (ou a_w , como neste caso) pode, no máximo, permitir uma estimativa da localização da região bifásica no ELL (curva binodal), sem contudo garantir-se a predição correta das composições de equilíbrio. Estes parâmetros podem servir como boa estimativa inicial para reajuste, mesmo não representando corretamente os dados experimentais.
- A Equação 35 pôde fornecer uma boa estimativa do parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$ em apenas parte dos casos. No geral, a interação nula entre os dois polímeros num sistema ternário é a melhor solução mas, caso deseje-se diferente, pode-se usar a Equação 35 com a ressalva que o valor do parâmetro pode ser negativo. Porém, a expectativa que o parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$ seja

numericamente cerca de uma ordem de grandeza menor que os demais é observada mesmo após o ajuste em função dos dados experimentais, fornecendo uma boa estimativa inicial para reajuste por regressão.

- O ajuste do parâmetro $\chi_{\text{POL-MD}}$ em função de dados experimentais não garante a representação correta do ELL, embora traga resultados bons em parte dos sistemas e significativa melhora dos desvios globais na maior parte dos casos. Como normalmente este parâmetro é exclusivo para cada sistema, mantém-se a generalidade dos demais parâmetros pois normalmente $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$ e $\chi_{\text{MD-H}_2\text{O}}$ são comuns a vários sistemas.
- O ajuste simultâneo dos parâmetros $\chi_{\text{POL-MD}}$ e $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$ representou, neste caso, a melhor alternativa para correlação dos dados experimentais. O parâmetro $\chi_{\text{MD-H}_2\text{O}}$ estimado a partir de dados experimentais de a_w representou corretamente os dados experimentais e a manutenção deste parâmetro fixo significou resultados melhores ou, no mínimo, iguais ao ajuste simultâneo dos três parâmetros. Neste ponto, os desvios significativos ainda apresentados por alguns sistemas devem ser creditados às próprias limitações do modelo termodinâmico.

Os parâmetros F-H obtidos estão listados na Tabela 24.

Tabela 24: Parâmetros Flory-Huggins.

		Componente i					
		Água	MD 1910	MD 1914	MD 1920	Maltose	Glicose
Componente j	Água	-	-2,1664	-3,9508	-2,0551	-10,0000	-14,5654
	CP 20/2.100	-1,0857	0,0661	0,1582	0,0543	-2,6637	-5,3025
	CP 40/2.450	-2,2575	0,1516	0,0555	0,1701	-	-
	CP 50/1.900	-2,9507	0,0783	0,0604	0,1227	-	-
	CP 40/2.900	-5,3257	-0,4116	0,0417	-0,4767	-	-
	CP 10/1.100	1,0014	-	-	-	-6,9420	-9,9969
	CP 80/8.400	-8,0358	0,0059	-0,5094	6,2930	-	-
	PPG 2000	2,2850	-	-	-	-	-5,8795

Pode-se observar algumas tendências com relação aos parâmetros apresentados na Tabela 24. Os valores dos parâmetros de interação entre água e as maltodextrinas são cerca de $\frac{1}{4}$ dos valores dos parâmetros água-glicose e água-maltose. Exceto CP 10/1.100 e PPG 2000, os demais polímeros apresentaram parâmetros $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$ negativos. No caso dos sistemas contendo CP 20/2.100, em que foi possível a preparação de diagramas utilizando todos os carboidratos disponíveis, observa-se o parâmetro $\chi_{\text{POL-H}_2\text{O}}$ negativo, indicando interação atrativa entre as substâncias. Já os parâmetros $\chi_{\text{MD-H}_2\text{O}}$ são mais fortemente negativos. Enquanto isso os parâmetros $\chi_{\text{POL-MD}}$ são ligeiramente positivos, indicando interação repulsiva. Os parâmetros $\chi_{\text{POL-Glic}}$ e $\chi_{\text{POL-Malt}}$ são negativos, indicativos de uma tendência maior à miscibilidade que os sistemas contendo maltodextrinas.

Modelo UNIQUAC

A modelagem pela equação UNIQUAC utilizou dois softwares distintos: a formulação original foi utilizada no software desenvolvido pelo Prof. Dr. Luiz Stragevitch, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco; a inclusão da polidispersão e a restrição de parâmetros proposta por ALVAREZ JULIÁ et al. (2004) foi feita em software desenvolvido pelo Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade Politécnica da USP.

A correlação dos dados experimentais obtidos pelo modelo UNIQUAC apresentou alguns pontos que exigiram observação atenta dos modos de organização dos dados. Dentre os três modelos testados, este foi o único em comum entre os dois

softwares disponíveis. Cada software possui determinadas particularidades, e o uso concomitante de ambos requer planejamento e abordagem sistemática da modelagem para obtenção de resultados concordantes.

O modelo UNIQUAC em sua formulação original foi capaz de correlacionar os dados experimentais com desvios globais da ordem de 3% (maltodextrinas monodispersas) a até menos de 1% (emprego de seis pseudo-componentes), o que justifica o número máximo de pseudo-componentes adotado pois estes desvios encontram-se dentro do erro experimental médio observado. Desta forma, trata-se de um modelo bastante adequado à correlação de dados experimentais para os tipos de sistemas estudados. O sistema melhor descrito apresentou um desvio médio de 0,4% entre dados experimentais e calculados, enquanto para o sistema com pior resultado obteve-se 4,6% de desvio médio, considerando-se maltodextrinas como monodispersas.

Assim como no modelo F-H, buscou-se um conjunto único de parâmetros de interação capaz de descrever corretamente os dados experimentais. Entretanto, um banco de dados único, contendo todos os 31 sistemas utilizados para modelagem, representaria um esforço computacional considerável e uma probabilidade pequena de se obter o conjunto adequado de parâmetros, somando-se a isso a presença de dados obtidos a diferentes temperaturas.

Optou-se então por dividir os dados em dois bancos menores, um contendo apenas os carboidratos monodispersos (glicose e maltose) e outro contendo os carboidratos polidispersos (Maltodextrinas). Os dados a temperatura diferente de 298,15 K não foram utilizados de início, sendo acrescentados após a obtenção de um conjunto suficientemente bom de parâmetros.

O único par de parâmetros comum aos dois bancos de dados foi o referente à interação CP 20/2.100 + Água, pois apenas este polímero apresentou formação de fases com todos os carboidratos utilizados. O polímero CP 20/2.100 também foi utilizado na preparação de sistemas a três diferentes temperaturas, estando presente num total de 7 sistemas bifásicos (5 sistemas com cada carboidrato mais 2 sistemas com MD 1914 a duas diferentes temperaturas).

Possivelmente por esse motivo os sistemas contendo CP 20/2.100 apresentaram os maiores desvios entre dados experimentais e calculados pelo modelo. O sistema CP 20/2.100 + MD 1910 apresentou o pior resultado, com desvio médio de 4,6% considerando-se a Maltodextrina como monodispersa. Com a adoção de 6 pseudo-componentes, o desvio médio torna-se inferior a 3,5%. A fase rica em carboidrato foi em geral melhor representada, bem como as linhas de amarração mais distantes do ponto crítico.

Houve sistemas bem modelados mesmo com a presença dos dados a diferentes temperaturas. Entretanto, não havia dentre estes sistemas algum que contivesse glicose ou maltose, o que permite supor um comportamento diferenciado do polímero CP 20/2.100 na presença destes carboidratos, dificultando a obtenção de um único parâmetro CP 20/2.100 + Água capaz de correlacionar bem todos os sistemas.

Os sistemas contendo CP 40/2.450 foram bem modelados, incluindo os dados a temperaturas diferentes de 298,15 K. Estes resultados demonstram que é eficiente a estratégia de corrigir-se linearmente o valor do parâmetro de interação em função da temperatura. Outros dados que corroboram essa hipótese são os referentes aos sistemas contendo o polímero CP 40/2.900, embora neste

caso o pior resultado seja justamente o sistema à temperatura de 308,15 K.

Os dois sistemas bifásicos contendo o polímero sintético CP 10/1.100 foram incluídos na modelagem. Não foi possível a obtenção de um conjunto de parâmetros capaz de correlacionar bem os dados experimentais obtidos. Observou-se a predição de fases praticamente auto-exclusivas, em desacordo com os dados experimentais que mostravam razoável quantidade de polímero sintético na fase rica em carboidrato e vice-versa. Partindo-se do pressuposto que os parâmetros Carboidrato-Água permitem a descrição razoavelmente correta de todos os sistemas, é de se esperar que pelo menos a variação dos parâmetros Polímero-Água e Polímero-Carboidrato seja suficiente para o ajuste adequado destes dois sistemas também, mas isto não foi possível apesar de uma série de estimativas iniciais adotadas. Isto indica a necessidade de se buscar outros parâmetros Carboidrato-Água, exclusivos destes sistemas. Tentativas neste sentido forneceram bons resultados, com desvios médios de 1,96% (sistema CP 10/1.100 + maltose) e 0,68% (sistema CP 10/1.100 + glicose), às custas da perda de generalidade dos parâmetros. Apenas o parâmetro Polímero-Água permaneceu comum aos dois sistemas. Avaliando-se os parâmetros Carboidrato-Água obtidos com estes sistemas para descrição dos demais, não houve bons resultados, o que confirma a necessidade de parâmetros exclusivos.

Os demais sistemas foram corretamente representados pela equação UNIQUAC, sem diferenças notáveis entre si e com desvios médios raramente superiores a 1,5%. Note-se que todos os sistemas mal representados pela equação UNIQUAC possuíam o comportamento típico atribuído aos SABs, ou seja, linhas de amarração aproximadamente paralelas entre si. A observação dos

diagramas comparativos entre dados experimentais e calculados mostra que os sistemas melhor modelados foram aqueles cuja composição da fase rica em polímero sintético foi praticamente invariante ao longo das linhas de amarração experimentais.

Procedeu-se à modelagem seguindo-se também a restrição sugerida por ALVAREZ JULIÁ et al. (2004). Neste caso obteve-se resultados comparativamente semelhantes aos da equação sem a restrição. Foi possível também obter-se boa correlação pelo ajuste de um conjunto único de parâmetros para todo o banco de dados, mantendo-se portanto sua generalidade. O desvio médio global apresentado foi da ordem de 3%, com o melhor sistema 0,6% e o pior 7,1%. Apesar do desvio global e do pior sistema com resultados inferiores à modelagem tradicional, são resultados ainda assim bastante satisfatório, justificando sua utilização quando se deseja maior consistência termodinâmica.

Entretanto, a equação UNQUAC é um modelo essencialmente correlativo, como a F-H. A não ser que parâmetros binários oriundos de outro tipo de dados estejam disponíveis, é necessário no mínimo alguns dados experimentais para obtenção destes parâmetros. Dessa forma, quando se deseja apenas uma correlação precisa dos dados experimentais, não se justifica a restrição de parâmetros. Estes autores não trazem comentários sobre o erro porcentual do ajuste, apenas sobre o valor da função objetivo definida para minimização, que é uma somatória do quadrado dos desvios entre valores experimentais e calculados pelo modelo. Neste sentido, o desempenho do modelo com restrição para os dados experimentais deste trabalho é semelhante ao dos dados apresentados pelos autores.

Os grupos funcionais utilizados para descrição das moléculas foram os disponíveis em literatura (BALSLEV e ABILDSKOV, 2002; PERES e MACEDO, 1997; MAGNUSSEN et al., 1981), representados nas Figuras 44 e 45 e também utilizados pelo modelo UNIFAC. As Tabelas 25 e 26 indicam a representação numérica em grupos funcionais dos polímeros estudados e os respectivos valores de área e volume superficial. Os valores R' e Q' são parâmetro de área e volume específicos, ou seja, divididos pelas massas molares dos respectivos polímeros.

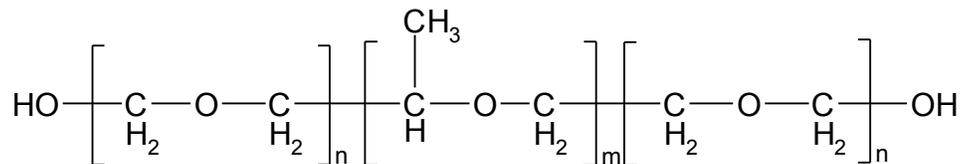


Figura 44: Representação dos grupos funcionais referentes a copolímeros segundo BALSLEV e ABILDSKOV (2002).

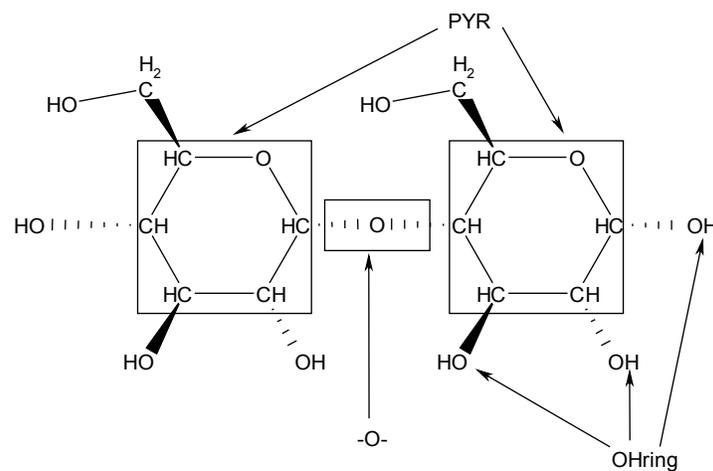


Figura 45: Representação em grupos funcionais dos carboidratos utilizados.

Tabela 25: Cálculo de R' e Q' para os polímeros sintéticos

Polímero	m	2n	MM	r	q	MM Calc.	R'	Q'
CP 40/2.450	25	22	2450	92,51	76,4	2439,15	0,03793	0,03131
CP 20/2.100	29	9	2100	80,87	66,6	2098,78	0,03853	0,03175
CP 40/2.900	30	26	2900	110,2	90,9	2905,76	0,03793	0,03129
PPG400	7	0	400	16,68	13,9	424,57	0,03929	0,03279
CP 80/8.400	29	152	8400	308,6	255	8398,3	0,03675	0,03041
CP 50/1.900	16	22	1900	72,12	59,7	1916,44	0,03763	0,03113
CP 10/1.100	17	2	1100	42,53	35,1	1093,47	0,03889	0,03212
PPG2000	34	0	2000	77,87	64,0	1992,71	0,03908	0,03213
PPG1200	20	0	1200	46,14	38,0	1179,6	0,03912	0,03226
PPG725	12	0	725	28,01	23,2	714,96	0,03918	0,03245

Tabela 26: Cálculo de R' e Q' para os carboidratos

	Mn	DP	R	Q	MM Calc.	R'	Q'
MD 1910	2995	18,38	118,86	107,78	2984,8	0,03969	0,03599
MD 1914	1505	9,18	60,02	54,8	1493,4	0,03988	0,03641
MD 1920	989	5,99	39,65	36,46	976,91	0,04009	0,03686
Maltose	342	2	13,61	12,45	342,32	0,03979	0,03640
Glicose	180	1	7,68	7,3	180,17	0,04268	0,04058

Os parâmetros obtidos para o modelo UNQUAC estão listados na Tabela 27. Observe-se que, pela modelagem tradicional, nem sempre a restrição proposta por ALVAREZ JULIÁ et al. (2004) é observada. Do mesmo modo que para o modelo F-H, também é possível notar-se algumas tendências com relação aos parâmetros. Na maioria dos casos, para interações entre carboidratos de tamanho semelhante com um mesmo polímero pôde-se obter parâmetros de mesmos sinal e ordem de grandeza, por exemplo as interações entre PPG 1200 e glicose e maltose. Em alguns casos tais tendências não foram observadas, provavelmente fruto da técnica numérica utilizada para ajuste dos parâmetros.

Tabela 27: Parâmetros UNIQUAC obtidos. Modelagem sem restrição de ALVAREZ JULIÁ et al. (2004).

Comp. j		Comp. i					Água
		Glicose	Maltose	MD 1920	MD 1914	MD 1910	
CP 10/1.925	Aij	-7,14	-8,07	-	-	-	-265,7
	Aji	2005,11	1901,95	-	-	-	103,57
CP 20/2.100	Aij	-273,95	-126,34	62,3	42,3	165,43	-413,97
	Aji	701,19	744,99	47,57	97,41	-927,59	-340,76
CP 40/2.450	Aij	-	-	224,68	215,91	218,12	-136,01
	Aji	-	-	-2,11	-21,6	-24,06	-104,99
CP 10/1.100	Aij	-274,88	-256,91	-	-	-	-205,26
	Aji	1004,73	1002,59	-	-	-	28,85
CP 50/1.900	Aij	-	-	1999,97	2647,11	1700,86	544,15
	Aji	-	-	2184,26	2999,34	2019,26	-526,56
CP 40/2.900	Aij	-	-	-94,87	-90,74	383,24	-591,16
	Aji	-	-	227,96	229,69	-63,81	36,95
CP 80/8.400	Aij	-	-	-345,92	-350,03	-360,42	-355,64
	Aji	-	-	190,2	188,32	184,17	-402,01
PPG 400	Aij	19,18	111,32	-	-	-	-263,79
	Aji	1042,05	-686,89	-	-	-	-423,94
PPG 1200	Aij	6,24	14,54	-	-	-	-224,69
	Aji	1251,15	1189,24	-	-	-	324,01
PPG 2000	Aij	5,8	-	-	-	-	-46,82
	Aji	1772,5	-	-	-	-	226,72
Água	Aij	-965,71	-850,35	-213,03	-197,1	-199,81	-
	Aji	-391	-764,46	-221,55	-536,44	-380,03	-

A maioria dos parâmetros Polímero-Água e Carboidrato-Água apresentou valores negativos, significando interações atrativas entre as moléculas. Já os parâmetros Polímero-Carboidrato tenderam a apresentar valores positivos, refletindo uma “repulsão” entre os componentes ou, em termos mais adequados, uma atração relativamente menor. Estes resultados eram esperados pois refletem termodinamicamente a separação de fases, o que contribui para atestar a boa qualidade dos parâmetros obtidos.

O modelo UNIQUAC também foi avaliado quanto ao ajuste considerando-se a maltodextrina como formada por uma mistura de pseudo-componentes. Neste caso, uma nova opção era possível: manter fixos os parâmetros de interação obtidos da modelagem tradicional e apenas variar o número de pseudo-componentes, ou buscar novos parâmetros a cada conjunto de pseudo-componentes.

Observou-se melhora significativa com a segunda abordagem, sem aumento excessivo no esforço computacional necessário ao ajuste dos parâmetros. A melhora no ajuste é função do número de pseudo-componentes e, no limite de 6 pseudo-componentes, não há mais melhora significativa pois já se representa os dados dentro do erro experimental na maioria dos casos. Entretanto, neste caso obtém-se parâmetros específicos para cada sistema modelado e número de pseudo-componentes usado.

Na segunda abordagem pode-se manter fixos os parâmetros de interação e variar-se apenas o número de pseudo-componentes ou se ajustar pelo menos parte dos parâmetros. Esta abordagem leva a um resultado distinto, que é uma ligeira melhora do ajuste com dois pseudo-componentes, seguido por aumento no desvio médio até cinco e nova tendência de melhora a partir de seis pseudo-componentes. Acredita-se que isto se deva aos parâmetros originalmente obtidos com a consideração de componentes monodispersos, pois os parâmetros encontrados são diferentes em função do número de pseudo-componentes utilizados, para uma mesma estimativa inicial. Foi principalmente a partir de um número de seis pseudo-componentes que se constatou de forma mais acentuada o efeito da melhor representação do componente polidisperso.

De qualquer modo, estes resultados, juntamente com aqueles obtidos com o modelo Flory-Huggins, permitem afirmar que é válida essa abordagem. A Figura 46 ilustra um diagrama de fases comparativo dos ajustes propostos. Observe-se que o aumento do número de pseudo-componentes leva a uma melhora perceptível na estimativa da composição da fase rica em polímero sintético, enquanto a fase rica em carboidrato permanece razoavelmente bem descrita em qualquer situação. Também a localização do ponto crítico do sistema é significativamente alterada e, acredita-se, seis pseudo-componentes devem situá-lo com maior precisão, dada a melhor correlação dos pontos experimentais.

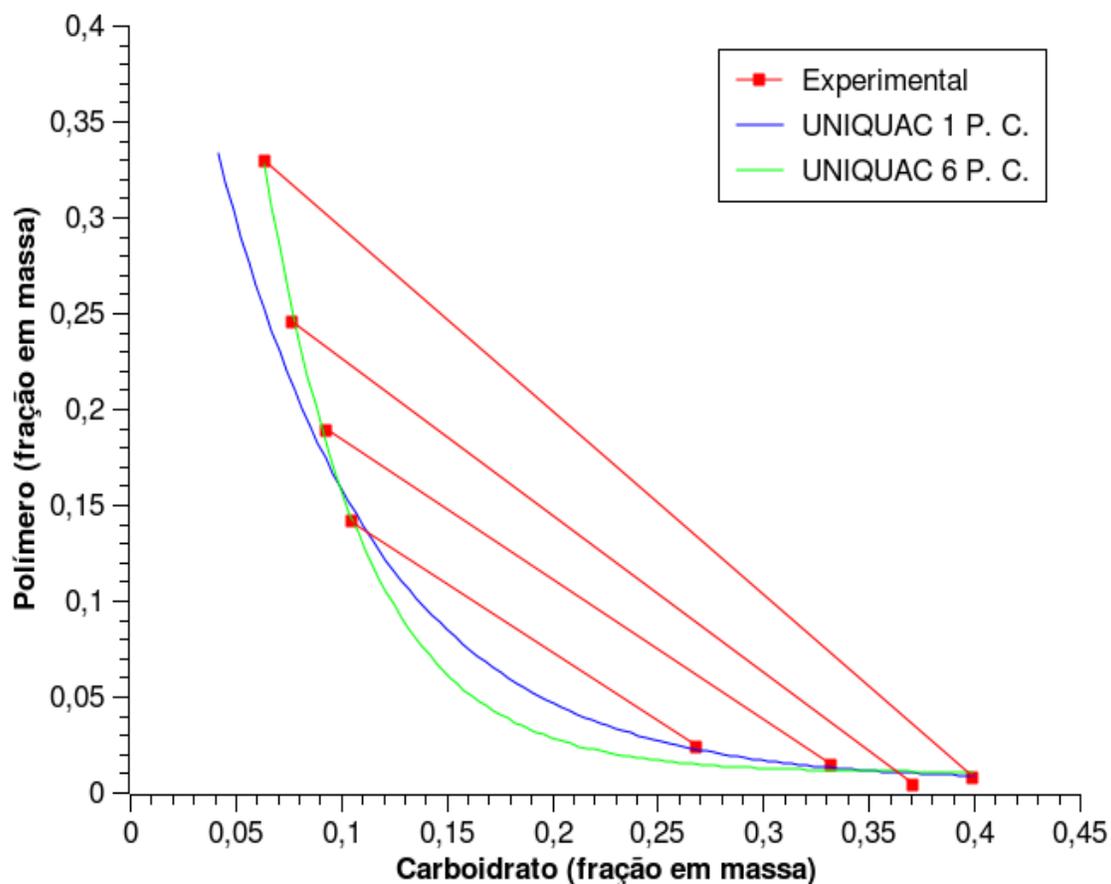


Figura 46: Comparação do número de pseudo-componentes adotados, modelo UNIQUAC. Sistema CP40/2.450 + MD 1914 a 25 °C.

Avaliação Adicional da Representação das Maltodextrinas por Pseudo-Componentes

Outra forma de se estabelecer a validade da modelagem com pseudo-componentes é a comparação entre a distribuição experimental de componentes polidispersos nas fases e a distribuição estimada pelo modelo termodinâmico.

É possível a representação de um componente polidisperso em pseudo-componentes a partir das informações de M_n e M_w , como demonstram KANG & SANDLER (1988). Entretanto, neste caso assume-se uma distribuição hipotética de massa molar, que pode não corresponder à realidade.

No caso das maltodextrinas utilizadas neste trabalho, o mais natural seria a representação por uma curva de distribuição normal, idêntica à utilizada na representação em pseudo-componentes de sistemas contendo dextrana. Os dados de GPC obtidos neste trabalho indicam que esta seria uma aproximação razoavelmente forte, melhor apenas que a consideração de monodispersão ou cálculos aproximados a partir do valor DE, comumente disponível para maltodextrinas.

De posse dos dados de GPC obtidos, foi possível estabelecer uma representação que se julgava mais adequada para a distribuição de massas molares das maltodextrinas utilizadas, por meio de fórmulas de quadratura.

A primeira tentativa, utilizando a quadratura de Gauss-Lorentz, não forneceu bons resultados, originando pseudo-componentes de concentração negativa. Optou-se então pela quadratura de Gauss-Legendre, que foi capaz de descrever com precisão a distribuição de massas molares das maltodextrinas, como se pode observar pela Figura 47. Nesta, bem como nas demais figuras ilustrativas de comparações entre dispersão experimental e representação em

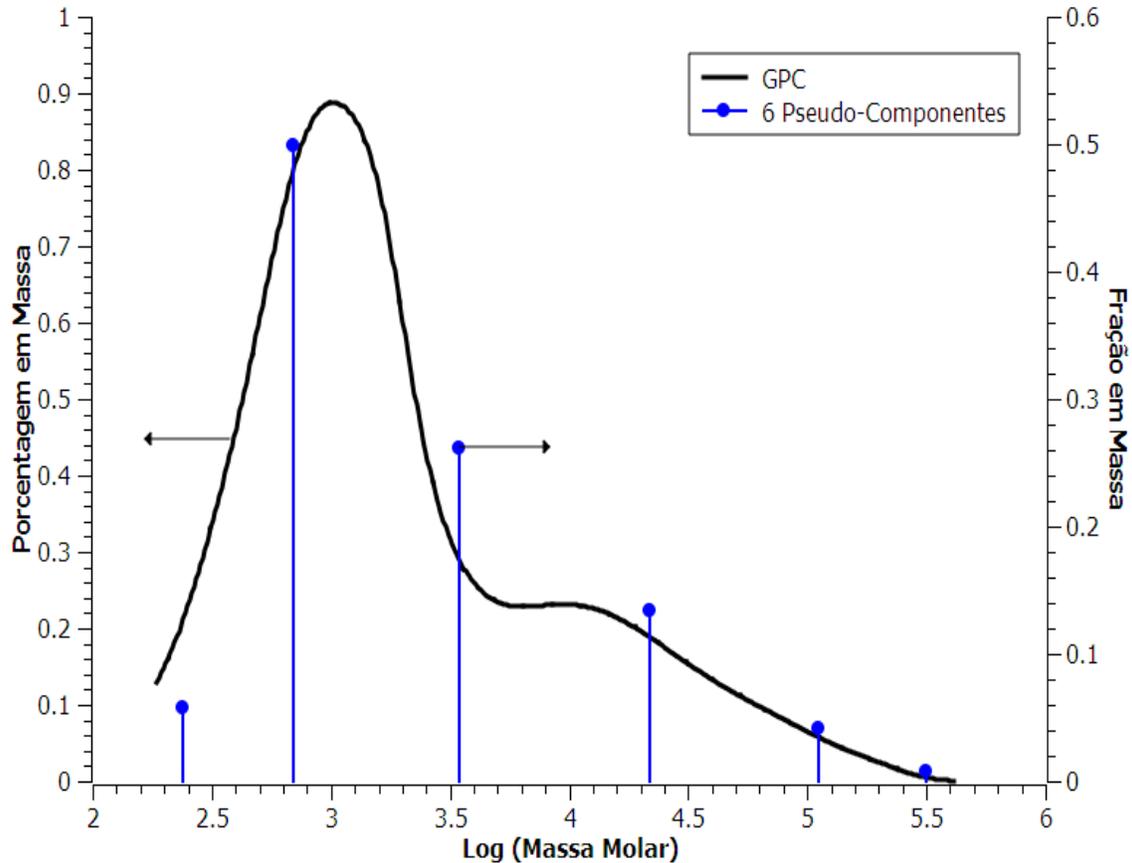


Figura 47: Representação em 6 pseudo-componentes da distribuição de massas molares da MD 1920, utilizando quadratura de Gauss-Legendre.

pseudo-componentes, a composição experimental deve ser lida no eixo vertical à esquerda e a composição calculada no eixo vertical à direita, conforme indicado por setas. Como se trata de escalas consideravelmente diferentes entre si, uma comparação numérica direta é inviável. Entretanto, qualitativamente percebe-se que a forma da curva obtida pela união dos pontos correspondentes aos pseudo-componentes se aproxima da tendência observada na curva de GPC.

Observa-se que 6 pseudo-componentes são capazes de descrever com boa precisão a curva experimental. Sendo assim, espera-se também uma correta representação da segregação de componentes entre as fases de um sistema pelo modelo.

Os gráficos nas Figuras 48 e 49 ilustram a representação em pseudo-componentes prevista pelo modelo juntamente com os dados experimentais de GPC para o sistema CP 20/2.100 + MD 1920. Observa-se uma boa predição na distribuição de componentes entre as fases, com localização precisa do polímero e dos pseudo-componentes do carboidrato.

Na fase superior houve super-estimativa da concentração do polímero em relação ao carboidrato, principalmente quanto ao terceiro pseudo-componente, o que foi detectado na estimativa de desvio médio do ajuste. Já a fase inferior foi corretamente representada, o que permite classificar o resultado como plenamente satisfatório, visto que esta é a fase rica em carboidrato. Estes

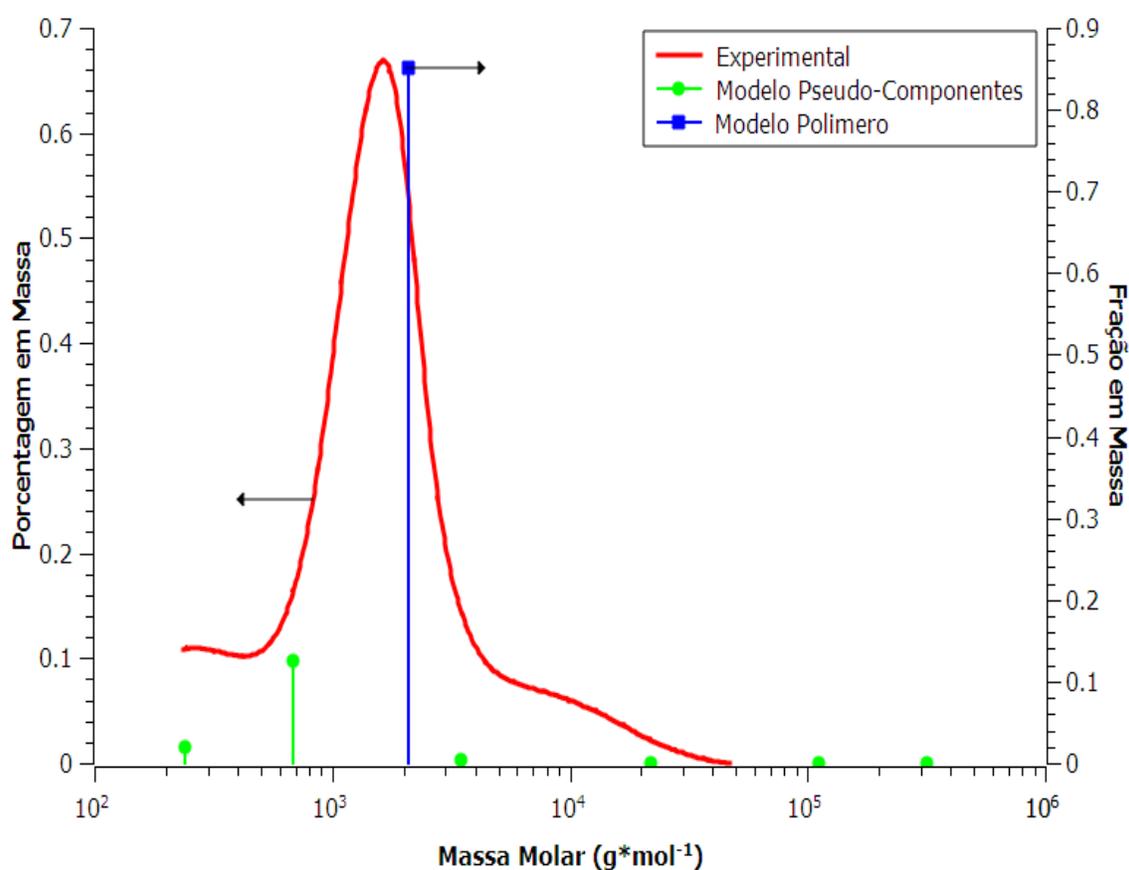


Figura 48: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 20/2.100 + MD 1920 com 6 pseudo-componentes, fase superior.

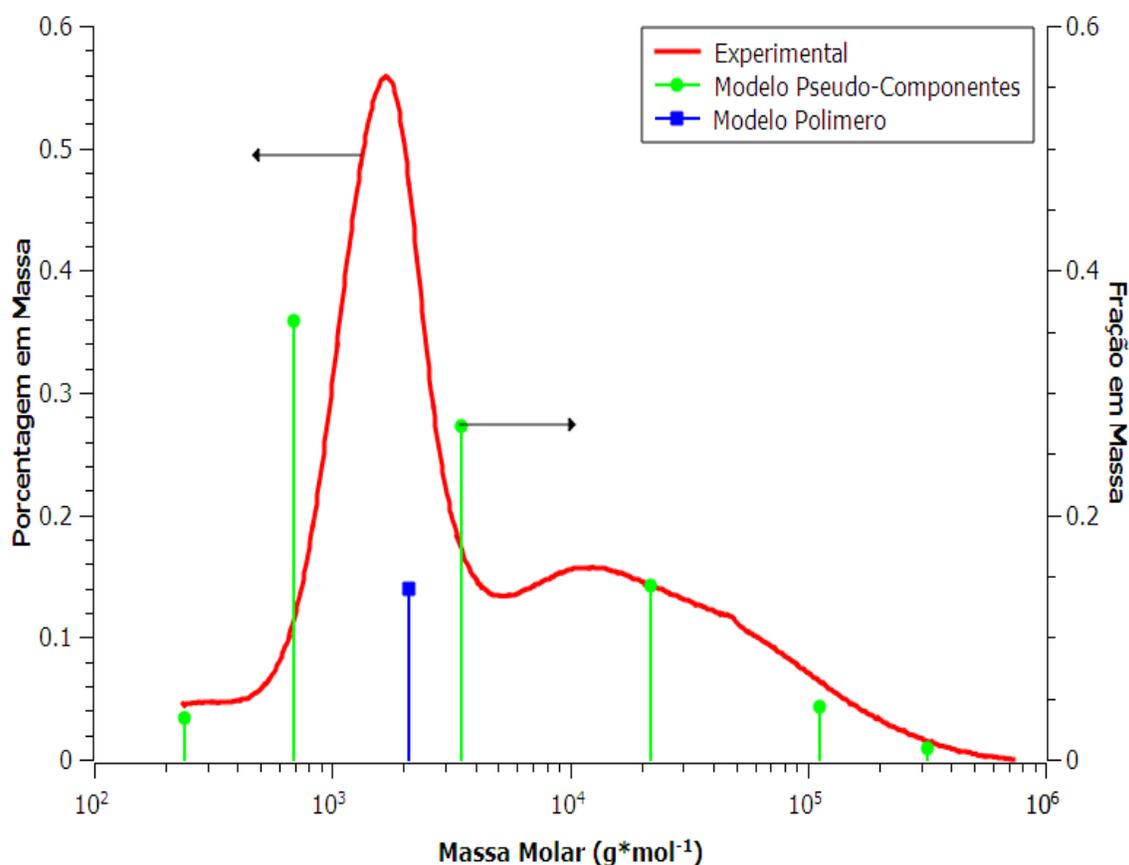


Figura 49: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 20/2.100 + MD 1920 com 6 pseudo-componentes, fase inferior.

resultados confirmam a adequação do número de pseudo-componentes adotado. Um equilíbrio entre precisão na representação dos dados experimentais e esforço computacional para obtenção de parâmetros ótimos foi atingido.

Avaliou-se também a representação em até 15 pseudo-componentes. O esforço computacional necessário para o ajuste de parâmetros torna-se considerável, com pequena melhora na representação da curva experimental. As Figuras 50 e 51 ilustram este caso. Conclui-se que não há necessidade de um número muito grande de pseudo-componentes e, neste trabalho, justifica-se a adoção de 6 pseudo-componentes como uma representação computacionalmente razoável da distribuição de massas molares dos componentes polidispersos.

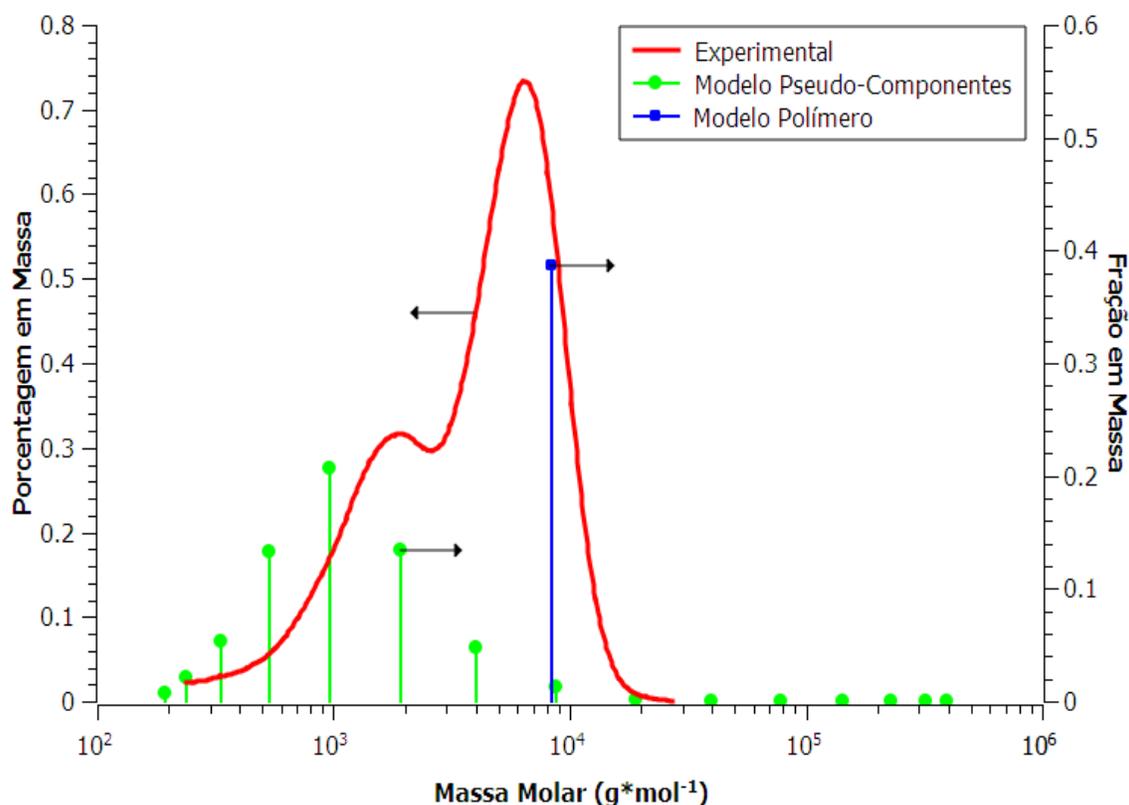


Figura 50: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 80/8.400 + MD 1920, fase superior.

O gráfico da Figura 50 confirma também a hipótese que o pico maior do cromatograma corresponde ao polímero sintético. Na Figura 51 observa-se a não-influência deste componente na dispersão de componentes da fase inferior.

Um resumo dos resultados obtidos em função do número de pseudo-componentes utilizados está apresentado na Tabela 28. Note-se que são resultados bastante satisfatórios em qualquer situação, indicando uma boa descrição dos dados experimentais pelos modelos termodinâmicos utilizados e, ao mesmo passo, justificando a adoção da estratégia de pseudo-componentes adotada, pela melhora geral do ajuste.

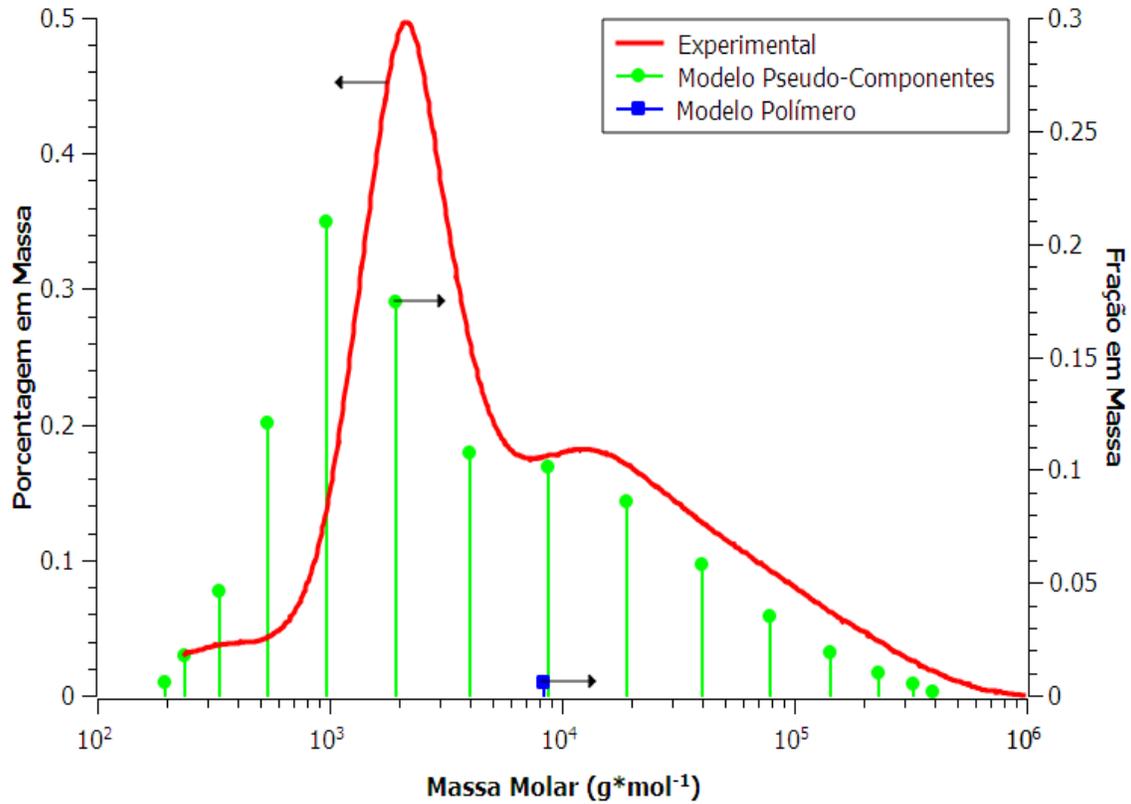


Figura 51: Comparação entre dispersão experimental e calculada para o sistema CP 80/8.400 + MD 1920, fase inferior.

Tabela 28: Desvios médios dos ajustes propostos em função do número de pseudo-componentes.

Número de Pseudo-Componentes	Desvios Médios (%)	
	Flory-Huggins	UNIQUAC
1	2,89	1,58
2	3,18	2,03
4	2,25	1,40
6	1,36	0,98

Modelo UNIFAC

O modelo de contribuição de grupos UNIFAC apresentou resultados apenas razoavelmente bons para os sistemas contendo glicose e maltose. Idealmente, com parâmetros obtidos para este modelo, é possível a predição dos sistemas contendo Maltodextrinas, pois os grupos funcionais descritores das moléculas são os mesmos, bem como o tipo de equilíbrio. O número de sistemas utilizados na regressão (9, correspondentes a 36 linhas de amarração) também permite supor que um conjunto significativo de parâmetros seja obtido, pois, dos 36 grupos funcionais utilizados para descrição das moléculas presentes nos sistemas bifásicos estudados, permitiu-se a variação de apenas 15.

Não foram criados grupos especiais para os sistemas aqui estudados. Os parâmetros de interação necessários para a modelagem também estavam disponíveis na literatura citada. Inicialmente mantidos constantes, houve predição incorreta dos dados experimentais obtidos, com desvios consideráveis na composição das fases, na inclinação das linhas de amarração e diversas predições de miscibilidade total.

PERES e MACEDO (1997) utilizaram uma versão da equação UNIFAC modificada por LARSEN et al. (1987), em que o parâmetro de volume dos grupos funcionais é recalculado elevando-se o valor original por um expoente constante. Desta forma, os parâmetros referentes aos grupos funcionais dos carboidratos neste trabalho foram igualmente recalculados, obtendo-se melhor representação dos dados. Como a parte residual permanece inalterada, os parâmetros de interação obtidos por estes autores deveriam ser aplicáveis, o que não se observou. Note-se que, neste caso, os parâmetros foram obtidos considerando-se

os demais nulos.

Numa segunda etapa, os parâmetros oriundos de MAGNUSSEN et al. (1981) e BALSLEV e ABILDSKOV (2002) foram mantidos constantes durante o ajuste, variando-se apenas os parâmetros exclusivamente referentes aos carboidratos, visto que estes foram obtidos para uma versão modificada da equação e com o uso de diferentes tipos de dados exceto ELL. Ainda assim não foi possível obter-se um bom ajuste, sendo então adotada a estratégia de variar-se também os parâmetros exclusivamente referentes aos polímeros.

Encontrou-se um conjunto de parâmetros para os sistemas contendo carboidratos mais simples, com desvio global da ordem de 8,2% para as frações em massa calculadas pelo modelo e predição apenas medianamente boa da inclinação das linhas de amarração. Não se esperava desempenho melhor deste modelo, pois foi utilizado em sua formulação original e com alguns parâmetros fixos oriundos de dados de ELL para sistemas consideravelmente diferentes dos presentes neste trabalho. Além do que são sistemas contendo polímeros, reconhecidamente difíceis de modelagem pela equação UNIFAC original. Outra possível fonte de desvios está relacionada à observação de ABREU et al. (1999), feita na seção referente à modelagem dos dados de a_w . A Figura 52 ilustra o sistema melhor representado pelo modelo, cujo desvio médio foi da ordem de 2 %.

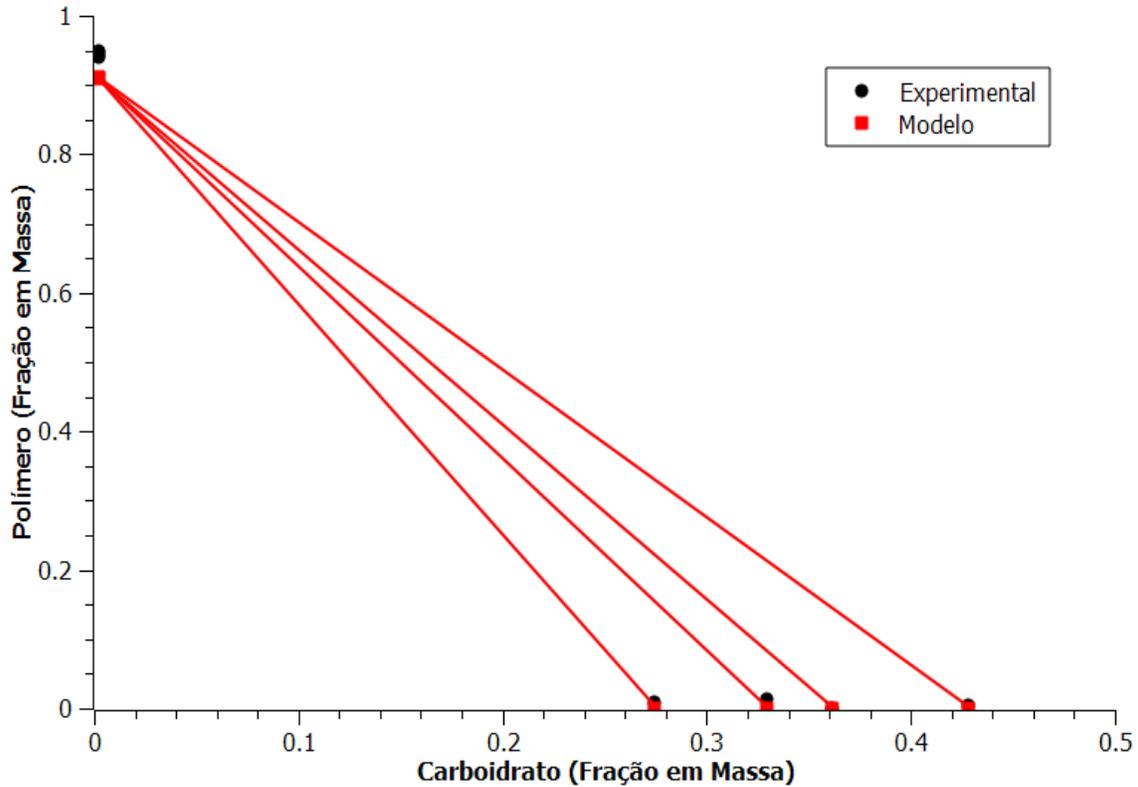


Figura 52: Comparativo entre dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC para o sistema PPG 1.200 + maltose a 25 °C.

A Figura 53 ilustra o sistema que apresenta a pior descrição pela equação UNIFAC. Este diagrama ilustra a tendência do modelo: fases praticamente auto-exclusivas, mesmo que os resultados experimentais indicassem teor razoável de um componente na fase rica no outro. Este sistema apresentou desvio médio de 15,85 % entre os dados experimentais e calculados.

De modo geral, observa-se que o modelo UNIFAC apresentou bom desempenho para sistemas com fase polimérica de composição praticamente constante entre as linhas de amarração estudadas e fases praticamente auto-exclusivas. Talvez a chave para uma boa modelagem por meio desta equação possa estar na manipulação de parâmetros que geram a estimativa inicial das

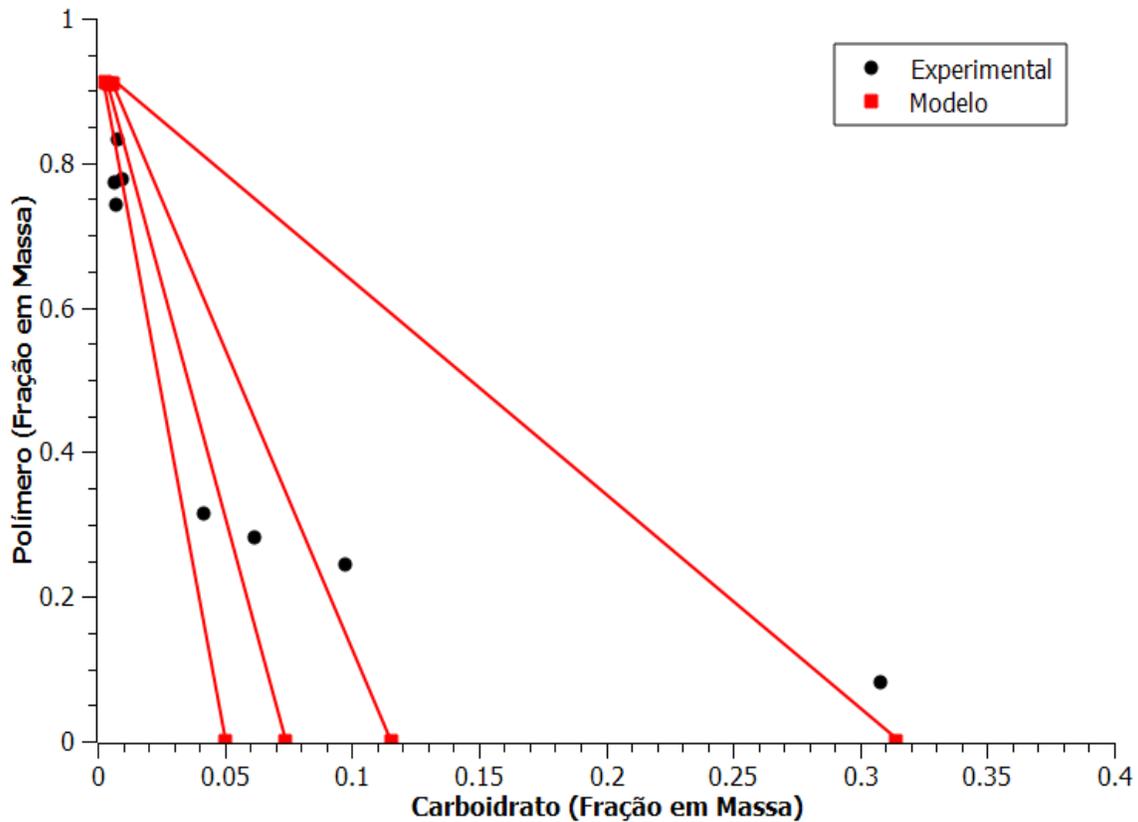


Figura 53: Comparativo entre dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC para o sistema CP 10/1.100 + maltose.

composições das fases durante a regressão, mas, visto que muitas tentativas foram feitas com relação à inicialização dos parâmetros e houve manipulação do valor usado para estimativa inicial do coeficiente de partição, a hipótese de inadequação do modelo ao tipo de sistemas estudados torna-se mais provável.

Durante o ajuste de parâmetros da equação UNIFAC, observou-se esforço computacional consideravelmente superior ao requerido para os demais modelos, o que, esperava-se, fosse compensado pela maior capacidade preditiva deste modelo em comparação aos outros. Para isto, os sistemas contendo Maltodextrina foram utilizados inicialmente para confirmação desta capacidade preditiva, não fazendo parte do banco de dados para ajuste dos parâmetros.

Os resultados foram inaceitáveis, com grande heterogeneidade nas

predições (desvios elevados e predição de miscibilidade total para alguns sistemas enquanto outros foram corretamente representados). Portanto, o modelo UNIFAC não se mostrou adequado nesta abordagem.

Optou-se em seguida pela otimização simultânea de todos os parâmetros. Como a representação em grupos funcionais das substâncias pesquisadas significa um total de 36 parâmetros de interação, sendo 32 ajustáveis, muitas são as possibilidades deste ajuste e encontrar-se um conjunto ótimo de parâmetros significa grande esforço computacional e a necessidade de muitos dados. Obteve-se apenas ligeira melhora em relação aos resultados anteriores, permanecendo ainda assim um desvio da ordem de 7%.

Numa segunda tentativa, foram incluídos no banco de dados para ajuste dos parâmetros três sistemas contendo maltodextrinas, uma de cada DE. Ainda assim, não houve correlação aceitável por meio deste modelo, o que o descarta para modelagem deste tipo de sistema na formulação empregada. A adição de mais dados ao banco utilizado para ajuste o tornaria um modelo essencialmente correlativo, o que já se obteve pelos outros modelos utilizados com esforço computacional muito menor. O melhor conjunto de parâmetros UNIFAC obtido está apresentado na Tabela 29.

Tabela 29: Parâmetros UNIFAC.

		Grupo i									
		CH ₃	CH ₂	CH	H ₂ O	OH	CH ₂ OCH	CH ₂ OCH ₂	PYR	OH-ring	-O-
Grupo j	CH ₃	-	0.0	0.00	1300.00	644.60	408.30	408.30	-399.59	532.41	46.08
	CH ₂	0.00	-	0.00	1300.00	644.60	408.30	408.30	-399.59	532.41	46.08
	CH	0.00	0.00	-	1300.00	644.60	408.30	408.30	-399.59	532.41	46.08
	H ₂ O	342.40	342.40	342.40	-	28.73	833.21	833.21	-310.23	69.37	561.59
	OH	328.20	328.20	328.20	-122.40	-	244.67	244.67	1087.80	478.41	-1134.30
	CH ₂ OCH	21.49 ^b	21.49 ^b	21.49 ^b	-144.77	6.39	-	0.00	-1.17	-62.38	770.20
	CH ₂ OCH ₂	21.49 ^b	21.49 ^b	21.49 ^b	-144.77	6.39	0.00	-	-1.17	-62.38	770.20
	PYR	-238.8 ^b	-238.80	-238.80	-1260.0	-369.60	-9.17	-9.17	-	-108.48	-94.14
	OH-ring	151.79 ^b	151.79 ^b	151.79 ^b	272.28	348.55	-32.60	-32.60	106.93	-	-302.15
	-O-	1142.5 ^b	1142.5 ^b	1142.5 ^b	-403.70	1052.60	-418.17	-418.17	-214.99	-609.34	-

(^aajustados; ^bliteratura)

7. Conclusões

7.1. *Resultados Experimentais*

Com os resultados obtidos neste trabalho de tese, amplia-se o banco de dados sobre o ELL de soluções aquosas contendo polímeros e carboidratos. Dessa forma, novos sistemas de uso possível na purificação de moléculas sensíveis ao meio foram disponibilizados (p. ex. sistemas contendo Glicose e Maltose). Dados experimentais são sempre desejáveis.

Observou-se em geral que são sistemas de razoável complexidade, não apenas em termos de comportamento com relação às regiões monofásica e bifásica, mas também com relação às características físicas (viscosidade das fases, principalmente). Tal fato não inviabiliza, entretanto, a aplicação deste tipo de sistema na purificação de moléculas, o que é corroborado pela literatura.

Apesar desta complexidade, obteve-se desvios experimentais baixos, o que foi atestado por metodologia adequada. O pequeno desvio-padrão dos dados experimentais confirma tal observação e pode-se concluir que os dados obtidos são de boa qualidade.

Foram obtidos dois tipos básicos de sistema: aqueles com fase polimérica praticamente auto-exclusiva e aqueles com os componentes mais igualmente distribuídos, também caracterizados pela obtenção de duas fases líquidas apenas com misturas ternárias dos componentes estudados. Estes últimos são os que mais se aproximam da definição usual de sistema aquoso bifásico e talvez essa definição possa ser melhorada a partir de tal observação.

Foi claramente perceptível o efeito comparativamente hidrofóbico do grupo

oxipropileno, em relação ao grupo oxietileno, sendo possível estabelecer a maior tendência à separação de fases com a diminuição da proporção EO/PO na molécula.

Também foi notável o efeito da temperatura sobre a inclinação das linhas de amarração dos sistemas estudados. Apesar de, nas faixas de temperaturas avaliadas, não ocorrer grande deslocamento da curva binodal, há mudança significativa na composição das fases devido à influência sobre a inclinação da linha de amarração, o que é interessante sob o ponto de vista da recuperação dos componentes.

Observou-se experimentalmente a polidispersão das maltodextrinas utilizadas, bem como a segregação dos componentes entre as fases em sistemas-modelo. Os dados estão em acordo com o previsto pela literatura. A metodologia de GPC mostrou-se adequada à avaliação desta dispersão de componentes, tanto de substâncias puras como de fases dos sistemas preparados. Os desvios observados podem ser minimizados pela calibração mais adequada dos equipamentos e por alguma técnica adicional de purificação dos componentes para realização da análise.

Foram ainda detectados três sistemas trifásicos, o que amplia os graus de liberdade para purificação de compostos e fornece dados interessantes do ponto de vista da modelagem termodinâmica.

Obteve-se dados de atividade de água para algumas soluções binárias e ternárias de polímeros e carboidratos em água. São dados que confirmam as observações anteriores com relação à maior hidrofobicidade do grupo oxipropileno em relação ao grupo oxietileno, bem como acrescentam dados a bancos com vistas a modelagem.

7.2. Modelagem

O estudo termodinâmico realizado permite melhor grau de precisão na estimativa da região bifásica de sistemas total ou parcialmente desconhecidos. Os dados complementares sobre atividade de água das soluções poliméricas e de carboidratos, bem como de ELL para alguns sistemas binários, também podem complementar bancos de dados para modelagem por diversas abordagens possíveis, além das por ora relatadas.

O efeito da polidispersão das maltodextrinas foi bastante perceptível durante a modelagem, pois houve significativa melhora nos ajustes pelo modelo UNIQUAC com o aumento do número de pseudo-componentes até o limite de seis. Além desse patamar, não havia ganho importante na modelagem e o esforço computacional tornava-se muito maior.

Entretanto, deve-se observar alguns aspectos relativos à modelagem. Todo algoritmo para busca de parâmetros necessita de uma estimativa inicial e esta influi consideravelmente no resultado final, sendo maior esta dependência quanto maior a complexidade do modelo. Este estudo não foi exceção.

Observou-se que, considerados individualmente, diferentes sistemas fornecem valores distintos de parâmetros comuns entre si. Tomando dois sistemas como exemplo, o parâmetro Água-Maltodextrina assumiu os seguintes pares de valores ilustrados na Tabela 30:

Tabela 30: Parâmetros de interação oriundos de diferentes estratégias de modelagem.

Sistema	A_{ij}	A_{ji}
1	4,54	13,27
2	-84,05	-278,44

São valores consideravelmente distintos para uma mesma interação e essa diferença não deve ser creditada apenas às diferentes interações. O mesmo tipo de comportamento é observado com sistemas com um mesmo polímero, trocando-se o carboidrato. Outra fonte de variação dos parâmetros foi o número de pseudo-componentes adotado. Para uma mesma estimativa inicial, obteve-se valores também bastante distintos.

Estas observações levam a crer que o estudo termodinâmico deve ser efetuado com bastante critério, principalmente no tocante à busca por parâmetros de interação. Esperava-se por estes comportamentos no início do trabalho, o que se confirmou quando da etapa de modelagem.

O modelo UNIFAC não se mostrou adequado, na formulação original, para predição do ELL de sistemas como os estudados neste trabalho. A melhor metodologia para estimativa de composições de equilíbrio foi o uso da equação UNIQUAC considerando-se também os efeitos da temperatura e da polidispersão, que por sua vez possui limitações com relação à capacidade preditiva. A equação Flory-Huggins, a despeito de sua simplicidade comparativamente às demais, demonstrou razoável desempenho, tendo-se em consideração a complexidade dos sistemas estudados.

8. Sugestões para Trabalhos Futuros

Não há trabalho completo e este não foge à regra. Como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se as seguintes:

1. Selecionar sistemas adequados e aprofundar as investigações sobre os efeitos da temperatura, ampliando-se a faixa de valores;
2. Ampliar o estudo cromatográfico dos componentes puros, incluindo mais polímeros sintéticos, e das fases dos sistemas, incluindo mais linhas de amarração de um mesmo sistema;
3. Determinar um número maior de linhas de amarração (pelo menos 5 por sistema), gerando mais pontos para a modelagem e estudar a região do ponto crítico por meio titulométrico;
4. Buscar metodologias alternativas de análise dos componentes, visando sua determinação individual;
5. Estudar a partição de compostos de interesse;
6. Investigar em profundidade sistemas com mais de duas fases líquidas, tanto na parte experimental como na modelagem termodinâmica;
7. Avaliar a adequação de outros modelos termodinâmicos aos sistemas estudados (modelos para coeficiente de atividade com expressões para volume livre, equações de estado);
8. Avaliar a qualidade dos parâmetros de interação obtidos pelo estudo de sistemas com mais componentes, efetuando-se a predição de seu comportamento. Por exemplo, a estimativa do comportamento de sistemas com 4 componentes, sendo dois polímeros sintéticos, um carboidrato e

- água, ou pela mistura de duas maltodextrinas, com o respectivo estudo cromatográfico;
9. Implementar a possibilidade de obtenção de parâmetros UNIFAC dependentes da temperatura e investigar-se a preditividade do modelo;
 10. Testar diferentes métodos numéricos para estimativa de parâmetros de interação, inclusive o modo de fornecimento das estimativas iniciais para os fatores de separação.
 11. Avaliar metodologias diferentes para obtenção dos valores de atividade de água (por exemplo, método isopiéstico ou osmometria) para soluções de maltodextrina e incorporar as informações sobre polidispersão para efeito de modelagem.
 12. Ampliar o estudo do ELL de sistemas binários, utilizando mais polímeros e aumentando a faixa de temperaturas, além do estudo da partição de substâncias seguindo a metodologia do grupo de trabalho do prof. Folke Tjerneld, da Universidade de Lund (Suécia), citada no capítulo de Revisão Bibliográfica.

9. Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, 21, 1 (1975), 116-128.
- ABREU, C. R. A.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W. A phase stability analysis of the combinatorial term of the UNIQUAC model. *Chem. Eng. Sci.* 54, 7 (1999), 893-896.
- ALBERTSSON, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*. Ed. John Wiley & Sons, 2nd Ed., New York, 1971.
- ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T. A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 96 (1995), 1-46.
- ALEXANDRIDIS, P.; SPONTAK, R. J. Solvent-regulated ordering in block copolymers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4 (1999) 130-139.
- ALVAREZ JULIÁ, J.; BARRERO, C. E.; CORSO, M. E.; GRANDE, M. C.; MARSCHOFF, C. M. On the applicability of the UNIQUAC method to ternary liquid-liquid equilibria. *J. Argent. Chem. Soc.* 92 (2004) (4-6), 81-90.
- ASENJO, J. A.; CHAUDHURI, J. B. Innovative Separation Methods in Bioprocessing. In: GRANDISON, A. S. and LEWIS, M. S. *Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 1996.
- AVALTRONI, F.; BOUQUERAND, P. E.; NORMAND, V. Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.* 58, (2004), 323-334.
- BALSLEV, K.; ABILDSKOV, J. 2002. UNIFAC parameters for four new groups. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2047-2057.
- BRUIN, S. Phase equilibria for food product and process design. *Fluid Phase Equilib.* 158, 160 (1999), 657-671.
- CABEZAS Jr., H. Theory of phase formation in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B*, 680 (1996), 3-30.
- CARARETO, N. D. D. *Determinação de Atividade de Água em Soluções Aquosas de Co-Polímeros Bloco de Óxido de Etileno e Óxido de Propileno e/ou Maltodextrinas*. Relatório de Iniciação Científica (Projeto FAPESP 05/50096-

- 8), 2006.
- CHOI, Y-k.; LEE, S-B.; LEE, D-J.; ISHIGAMI, Y.; KAJIUCHI, T. Micellar enhanced ultrafiltration using PEO-PPO-PEO block copolymers. *J. Membr. Sci.* 148 (1998), 185-194.
- CHOWDRY, B. Z.; SNOWDEN, M. J.; LEHARNE, S. A. A scanning calorimetric investigation of phase transitions in a PPO-PEO-PPO block copolymer. *Eur. Polym. J.* 35 (1999), 273-278.
- CONNEMAN, M.; GAUBE, J.; LEFFRANG, U.; MÜLLER, S.; PFENNIG, A. Phase equilibria in the system poly(ethylene glycol) + dextran + water. *J. Chem. Eng. Data*, 36, (1991), 446-448.
- COSTA, G. M. N.; DIAS, T.; CARDOSO, M.; GUERRIERI, Y.; PESSOA, F. L. P.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; EMBIRUÇU, M. Prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for polymer systems: comparison of activity coefficient models. *Fluid Phase Equilib.* 267 (2008), 140-149.
- CUNHA, M. C. C. *Métodos Numéricos*. Ed. Unicamp, 2ª Ed., Campinas, 2003.
- DESAI, P. R.; JAIN, N. J.; BAHADUR, P. Anomalous clouding behavior of an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 197 (2002), 19-26.
- DOKIC, P.; JAKOVLJEVIC, J.; DOKIC-BAUKAL, Lj. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions. *Colloids Surf., A* 141, (1998), 435-440.
- DOUBLIER, J.-L.; GARNIER, C.; RENARD, D.; SANCHEZ, C. Protein/polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5 (2000), 202-214.
- ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Macromolecules* 23 (1990), 4707-4714.
- ELLISON, S. L. R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A. (Editores) *EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Disponível em <<http://www.measurementuncertainty.org/mu/guide>> (acesso em 21/06/2009).
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.*, 21, 6 (1975), 1086 – 1099.
- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982), 118-127.

- GROS, J.-B; DUSSAP, C. G. Estimation of equilibrium properties in formulation or processing of liquid foods. *Food Chem.* 82 (2003), 41-49.
- GUGGENHEIM, E. A., *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- HARRIS, P.A.; KARLSTRÖM, G.; TJERNELD, F. Enzyme purification using temperature induced phase formation. *Bioseparation* 2, 237-246, 1991.
- HARTOUNIAN, H.; SANDLER, S. I. Polymer fractionation in aqueous two-phase systems. *Biotechnol. Prog.* 7 (1991), 279-282.
- HARTOUNIAN, H.; FLOETER, E.; KALER, E. W.; SANDLER, S. I. Effect of temperature on the phase equilibrium of aqueous two-phase polymer systems. *AIChE J.*, 39(1993), 1976-1984.
- HE, C.; LI, S.; LIU, H.; LI, K.; LIU, F. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. *J. Chromatogr. A*, 1082 (2005), 143–149.
- JOHANSSON, H.-O.; KARLSTRÖM, G.; TJERNELD, F. Temperature-induced phase partitioning of peptides in water solutions of ethylene oxide and propylene oxide random copolymers. *Biochim. Biophys. Acta* 1335, (1997), 315–325.
- JOHANSSON, H.-O.; KARLSTRÖM, G.; TJERNELD, F.; HAYNES, C. A. Driving forces for phase separation and partitioning in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B* 711, (1998), 3–17.
- JÓNSDÓTTIR, S. Ó.; KLEIN, R. A. UNIQUAC interaction parameters for molecules with –OH groups on adjacent carbon atoms in aqueous solution determined by molecular mechanics – glycols, glycerol and glucose. *Fluid Phase Equilib.* 132 (1997), 117-137.
- KANG, C.H.; SANDLER, S.I. 1987. Phase behavior of aqueous two-polymers systems. *Fluid Phase Equilib.*, 38, 245-272.
- KANNAN, D.C.; DUDA, J.L.; DANNER, R.P. A free-volume term based on the van der Waals partition function for the UNIFAC model. *Fluid Phase Equilib.* 228–229 (2005) 321–328.
- KENNEDY, J. F.; NOY, R. J.; STEAD, J. A.; WHITE, C. A. Oligosaccharide component composition and storage properties of commercial low DE maltodextrins and their further modification by enzymatic treatment. *Starch/Staerke*, 37, (1985), 343-351.
- KIKIC, I.; FERMEGLIA, M.; RASMUSSEN, P. UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. *Chem. Eng. Sci.* 46 (1995), 2775.
- KIUSALAAS, J. *Numerical Methods in Engineering with MATLAB®*. Cambridge

- University Press, Cambridge, 2005.
- KRIJGSMAN, J.; JENKINS, R. O. (Editor) *Product Recovery in Bioprocess Technology*. BIOTOL Project, Biotechnology by Open Learning Series, London, 1992.
- KURAMOCHI, H.; NORITOMI, H.; HOSHINO, D.; NAGAHAMA, K. Representation of activity coefficients of fundamental biochemicals in water by the UNIFAC model. *Fluid Phase Equilib.* 130, (1997), 117-132.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, (1987), 2274-2286.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, (2002), 899-913.
- LI, S.; HE, C.; LIU, H.; LI, K.; LIU, F. Ionic liquid-based aqueous two-phase system, a sample pretreatment procedure prior to high-performance liquid chromatography of opium alkaloids. *J. Chromatogr. B* (2005) (no prelo).
- LI, W.; LIN, D.-D.; LI, M. Measurement and calculations of liquid-liquid equilibria of binary aqueous polymer solution. *Chem. Eng. J.*, 78, (2000), 179-185.
- LORET, C.; SCHUMM S.; PUDNEY, P. D. A.; FRITH, W. J., FRYER, P. J. Phase separation and molecular weight fractionation behaviour of maltodextrin/agarose mixtures. *Food Hydrocolloids* 19 (2005) 557–565.
- MACHADO, F. L. C. *Dados de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por poli(etileno glicol) + maltodextrina + água*. Tese M.S., Viçosa, 1999.
- MADEIRA, P. P.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, E. A.; MIKHEEVA, L. M.; ZASLAVSKY, B. Y. Correlations between distribution coefficients of various biomolecules in different polymer/polymer aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilib.* 267 (2008), 150-157.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.*, 20, (1981), 331-339.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria for the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria* 112 (1995), 273-289.
- MISTRY, S. L.; KAUL, A.; MERCHUK, J. C.; ASENJO, J. A. Mathematical modeling and computer simulation of aqueous two-phase continuous protein extraction. *J. Chromatogr. A*, 741 (1996), 151-163.

- MOLYNEAUX, P., *Water Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*. CRC, Boca Raton, FL, Vol. 1, 1984.
- MONTEIRO FILHO, E.S. *Determinação experimental e modelagem de equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos formados por polímeros, água e sacarídeos*. Tese de Mestrado da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil, 2001.
- MONTEIRO FILHO, E.S. *Equilíbrio de fases para sistemas contendo polímeros sintéticos e sacarídeos em meio aquoso*. Exame de Qualificação de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2006.
- MONTEIRO FILHO, E. S.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A.; DA SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing a sugar + a synthetic polymer + water. *J. Chem. Eng. Data*, 47, (2002), 1346-1350.
- NAGARAJ, N.; SRINIVAS, N.D.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. Acoustic field assisted demixing of aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. A*, 977 (2002) 163–172.
- OISHI, T.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 3 (17), (1978), 333-339.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Prediction of thermodynamic properties using a modified UNIFAC model: application to sugar industrial systems. *Fluid Phase Equilib.* 158-160 (1999), 391-399.
- PERSSON, J.; JOHANSSON, H.-O.; GALAEV, I.; MATIASSON, B.; TJERNELD, F. Aqueous polymer two-phase systems formed by new thermoseparating polymers. *Bioseparation*, 9, (2000), 105-116.
- PERSSON, J.; KAUL, A.; TJERNELD, F. Polymer recycling in aqueous two-phase extractions using thermoseparating ethylene oxide-propylene oxide copolymers. *J. Chromatogr. B*, 743, (2000a), 115-126.
- PESSÔA FILHO, P. A. *Contribuições à modelagem do equilíbrio de fases e da partição de moléculas biológicas em sistemas aquosos bifásicos*. Tese DS, Campinas, 2002.
- PICÓ, G.; ROMANINI, D.; NERLI, B.; FARRUGGIA, B. Polyethylene glycol molecular mass and polydispersivity effect on protein partitioning in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B*, 830 (2006), 286-292.
- RABELO, A. P. B.; TAMBOURGI, E. B.; PESSOA Jr., A. Bromelain partitioning in two-phase aqueous system containing PEO-PPO-PEO block copolymers. *J. Chromatogr. B*, 807 (2004), 61-68.

- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 14(1) (1968), 135-144.
- RITO-PALOMARES, M. Practical application of aqueous two-phase partition to process development for the recovery of biological products. *J. Chromatogr. B*, 807 (2004) 3–11.
- RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oil + linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), 15-21.
- SCOTT, R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions *J. Chem. Phys.*, 25 (1956), 193-205.
- SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems. *Carbohydr. Polym.* 42, (2000), 273-278.
- SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium in aqueous mixtures of maltodextrin with polypropylene glycol. *Carbohydr. Polym.* 46, (2001), 267-274.
- SIMON, L.; GAUTAM, S. Modeling continuous aqueous two-phase systems for control purposes. *J. Chromatogr. A*, 1043 (2004) 135–147.
- SPILIOTIS, N.; TASSIOS, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 173 (2000), 39-55.
- STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S. G. Application of a generalised maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Braz. J. Chem. Eng.*, 14, (1997), 41-52.
- SUM, A K.; SANDLER, S. I. Use of *ab initio* methods to make phase equilibria predictions using activity coefficients models. *Fluid Phase Equilib.*, 158-160 (1999), 375-380.
- SUM, A K.; SANDLER, S. I. A novel approach to phase equilibria predictions using *ab initio* methods. *Ind Eng. Chem. Res.*, 38, (1999), 2849-2855.
- SZLAG, D.C.; GIULIANO, K.A.; SNYDER, S. M. 1990. A low cost aqueous two-phase system for enzyme extraction. *Biotech. Techniques*, 4, 277-282.
- TADA, E. d. S., LOH, W.; PESSÔA-FILHO, P. A. Phase equilibrium in aqueous two-phase systems containing ethylene oxide-propylene oxide block copolymers and dextran. *Fluid Phase Equilib.* 218 (2004), 221-228.

VAN DER WIELEN, L. A. M.; RUDOLPH, E. S. J. On the generalization of thermodynamic properties for selection of bioseparation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74:275-283 (1999).

VON STOCKAR, U.; VAN DER WIELEN, L. A. M. Thermodynamics in biochemical engineering (Minireview). *J. Biotechnol.* 59 (1997), 25-37.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. a new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), 127

ZASLAVSKY, B. Y. *Aqueous two-phase partitioning*, 1st Ed., Marcel Dekker, 1995.

Anexo I: Dados de Atividade de Água e ELL Binário

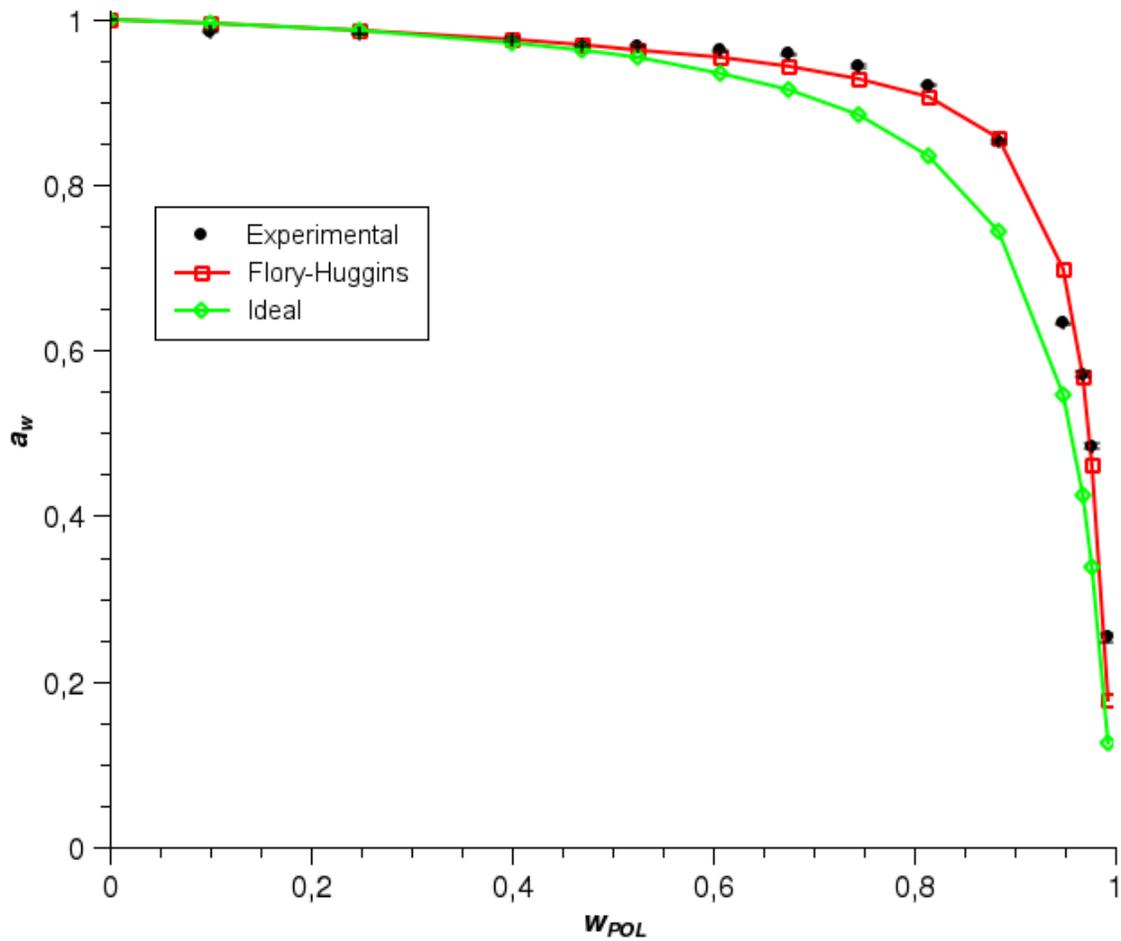


Figura 54: Atividade de Água – Sistema PPG 400 + Água

W_{pol}	a_w
0,0997	0,985
0,2489	0,981
0,4005	0,975
0,4696	0,968
0,5249	0,967
0,6073	0,962
0,6756	0,957
0,7452	0,943
0,8145	0,920
0,8842	0,851
0,9486	0,632
0,9936	0,076

Tabela 31: Dados de atividade de água referentes à Figura 54

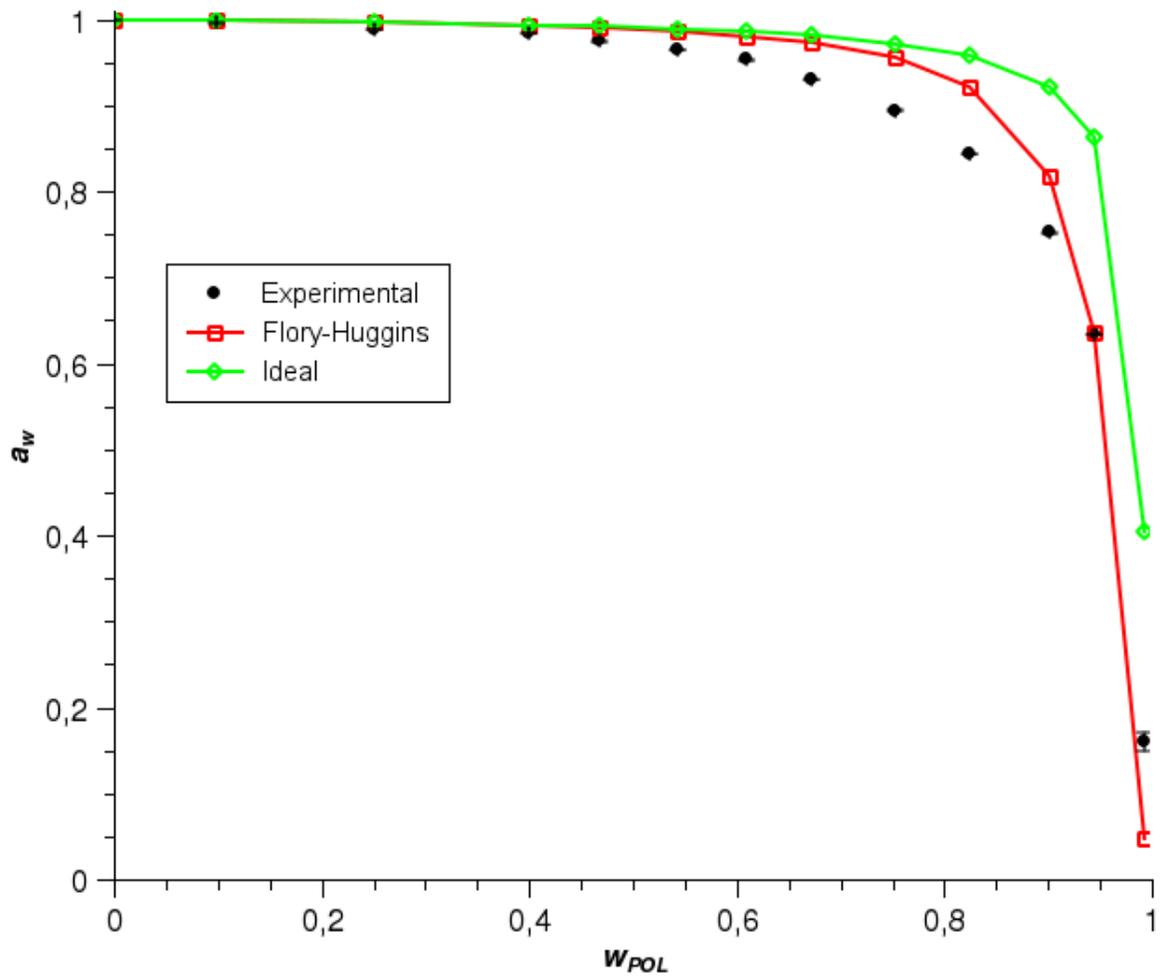


Figura 55: Atividade de Água – Sistema CP50/1.900 + Água

Wpol	aW
0,0994	0,996
0,2504	0,988
0,3990	0,983
0,4681	0,975
0,5424	0,965
0,6091	0,953
0,6715	0,930
0,7522	0,894
0,8237	0,843
0,9006	0,752
0,9439	0,634
0,9936	0,160

Tabela 32: Dados de atividade de água referentes à Figura 55

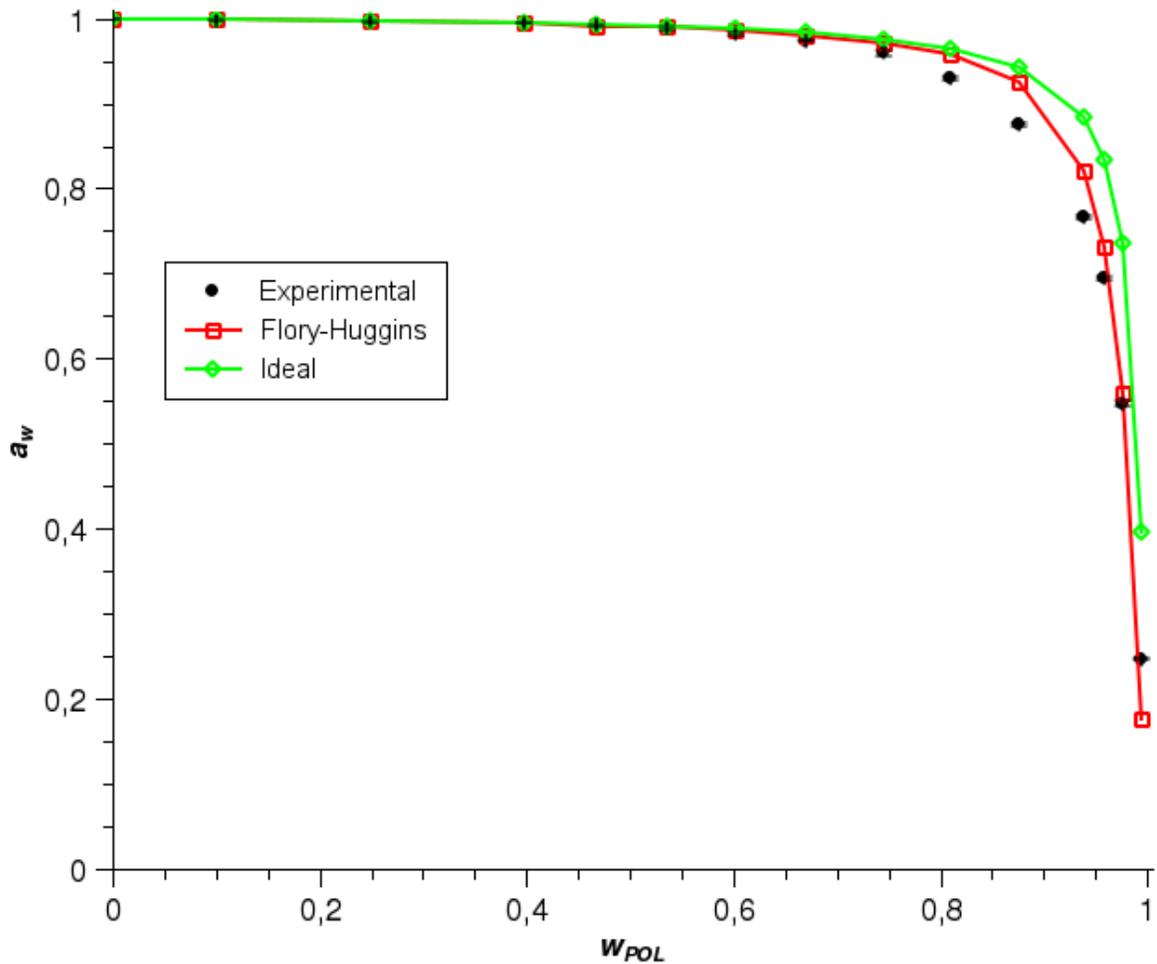


Figura 56: Atividade de Água – Sistema CP20/2.100 + Água

W_{pol}	a_w
0,1000	0,998
0,2491	0,996
0,3970	0,995
0,4684	0,992
0,5362	0,989
0,6014	0,982
0,6700	0,974
0,7453	0,959
0,8092	0,930
0,8752	0,875
0,9391	0,766
0,9587	0,694
0,9768	0,547
0,9944	0,247

Tabela 33: Dados de atividade de água referentes à Figura 56

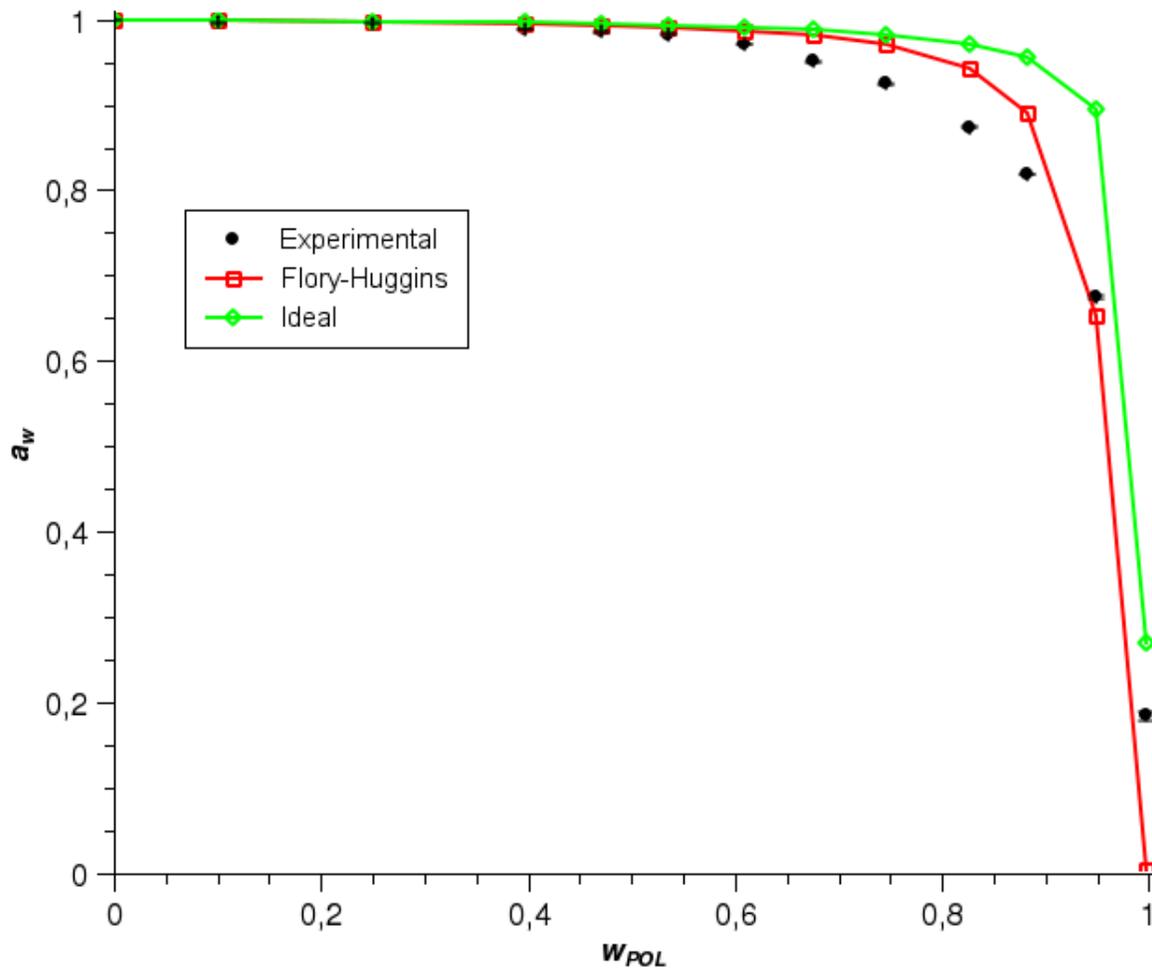


Figura 57: Atividade de Água – Sistema CP40/2.450 + Água

W_{pol}	a_w
0,0999	0,997
0,2419	0,994
0,4003	0,991
0,4676	0,987
0,5383	0,980
0,6071	0,969
0,6726	0,952
0,7446	0,921
0,8118	0,886
0,8735	0,832
0,9476	0,684
0,9678	0,571
0,9776	0,484
0,9936	0,253

Tabela 34: Dados de atividade de água referentes à Figura 57

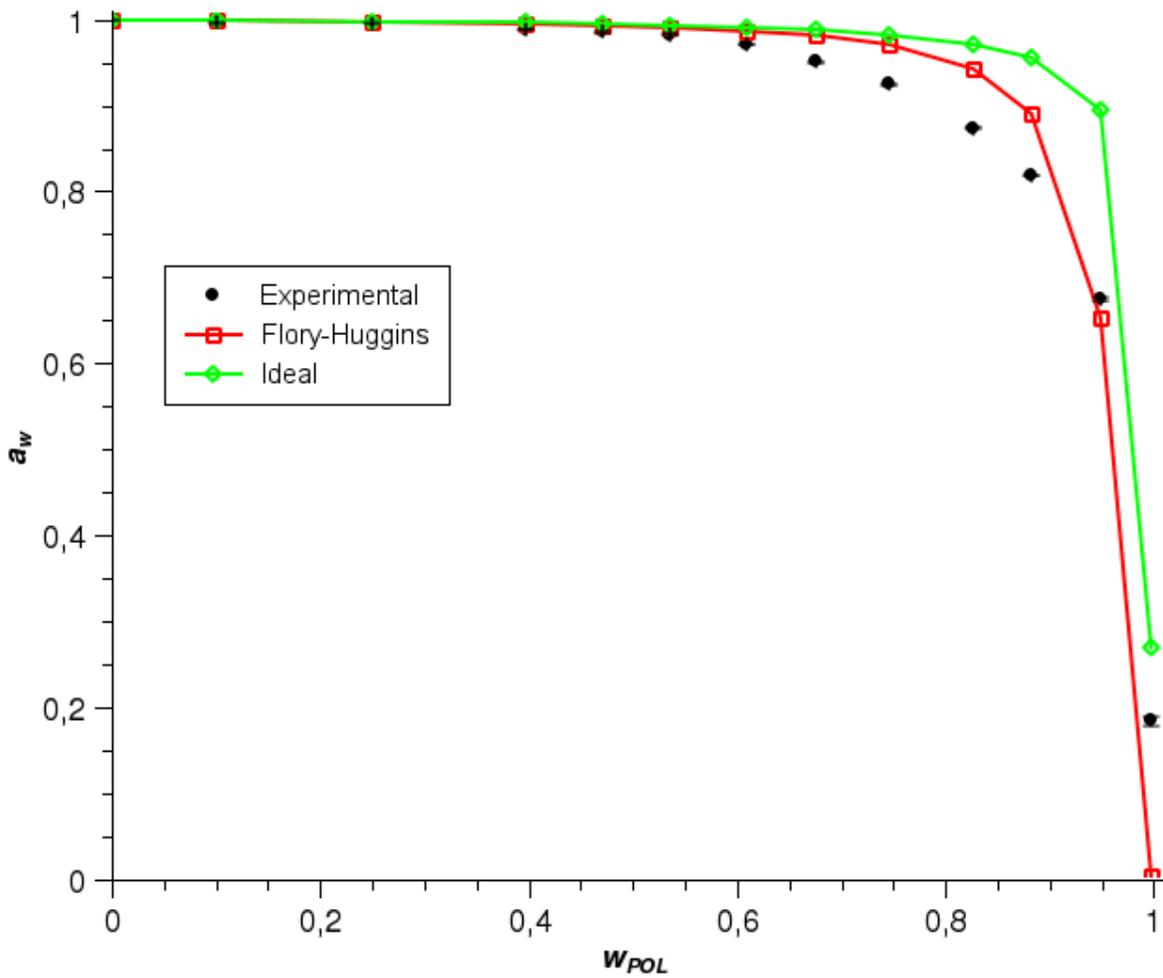


Figura 58: Atividade de Água – Sistema CP40/2.900 + Água

Wpol	aW
0,1009	0,996
0,2506	0,995
0,3976	0,983
0,4704	0,985
0,5362	0,982
0,6093	0,971
0,6759	0,930
0,7460	0,925
0,8261	0,873
0,8833	0,818
0,9495	0,634
0,9977	0,184

Tabela 35: Dados de atividade de água referentes à Figura 58

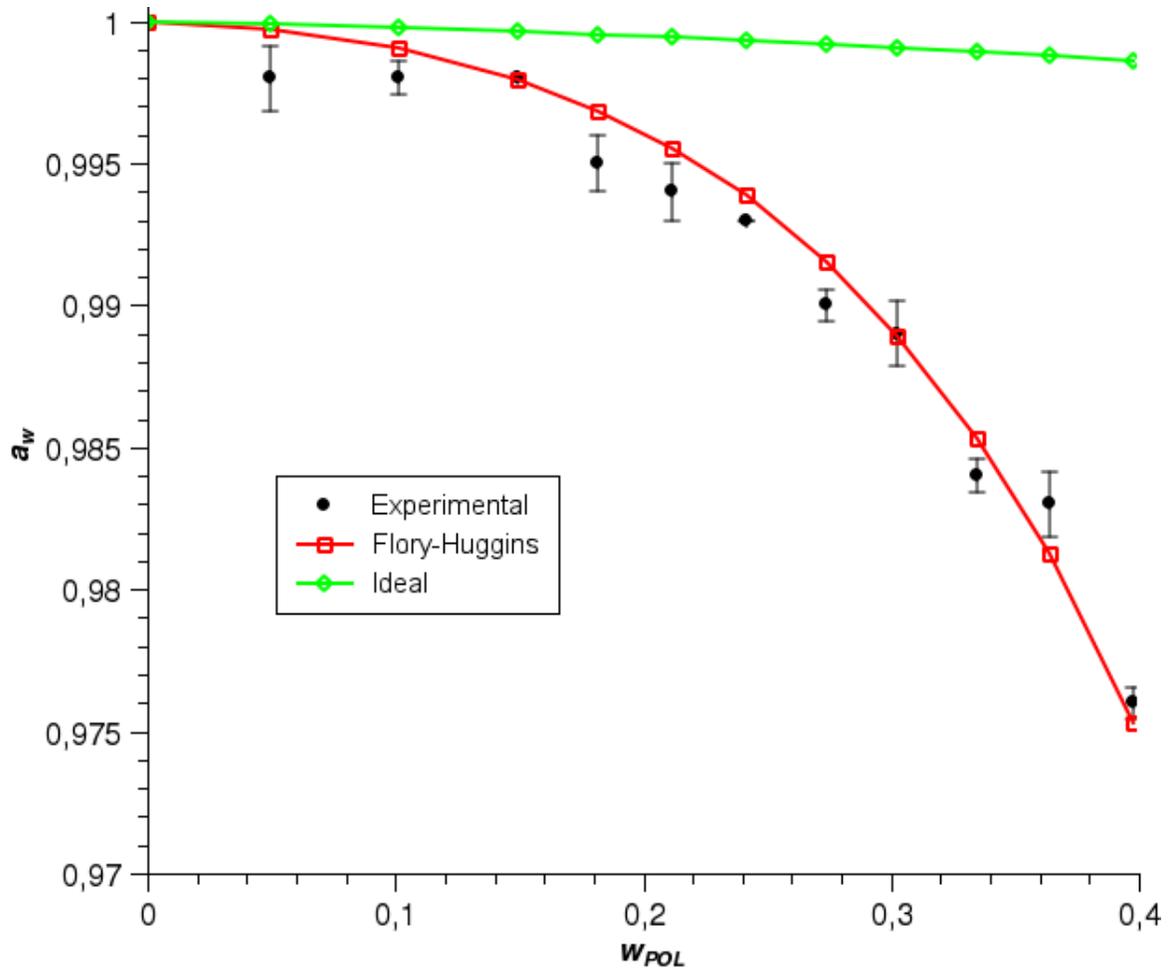


Figura 59: Atividade de Água – Sistema CP80/8.400 + Água

W_{pol}	a_w
0,0497	0,998
0,1011	0,998
0,1492	0,998
0,1817	0,995
0,2115	0,994
0,2413	0,993
0,2736	0,990
0,3026	0,989
0,3349	0,984
0,3638	0,983
0,3979	0,976

Tabela 36: Dados de atividade de água referentes à Figura 59

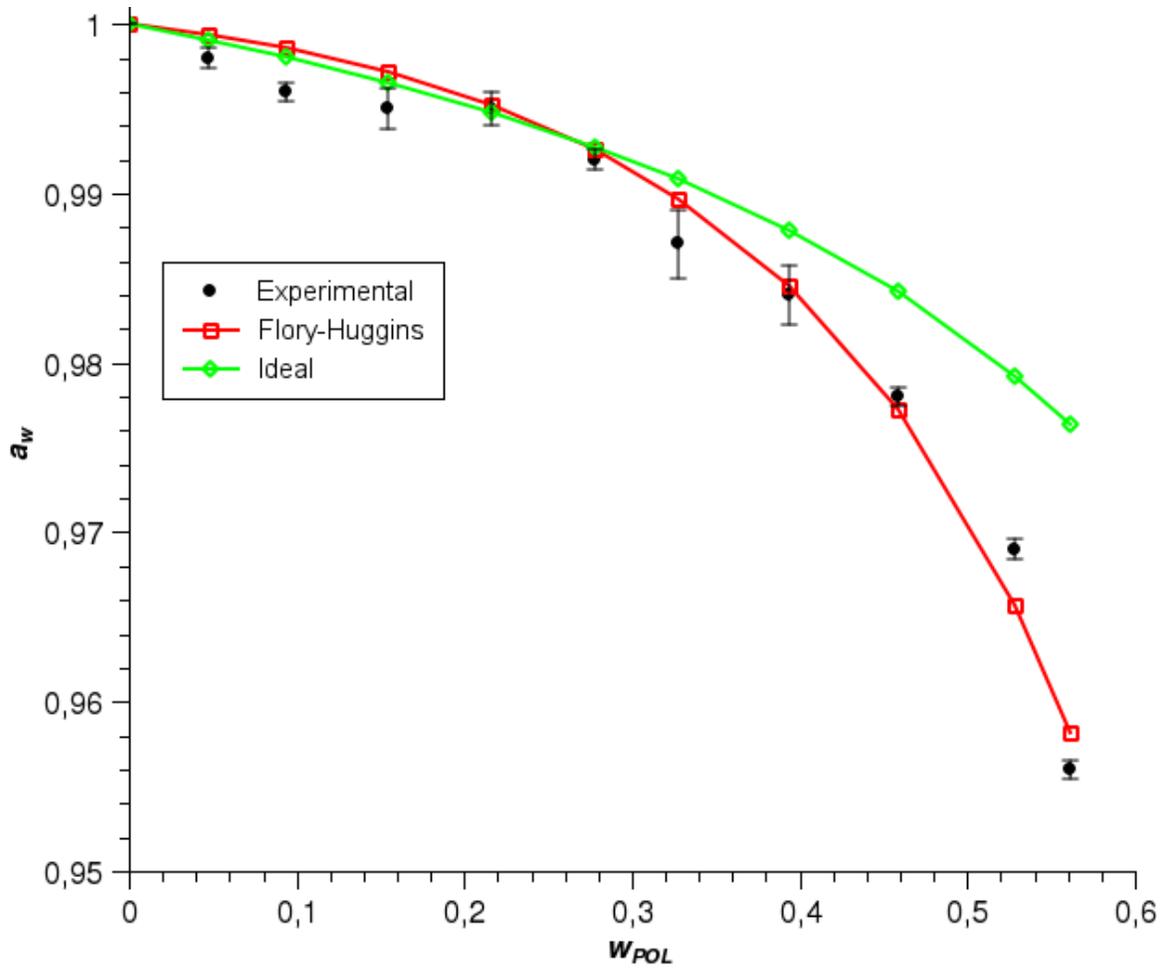


Figura 60: Atividade de Água – Sistema MD 1920 + Água

W_{pol}	a_w
0,0471	0,998
0,0937	0,996
0,1543	0,995
0,2160	0,995
0,2781	0,992
0,3280	0,987
0,3939	0,984
0,4590	0,978
0,5284	0,969
0,5616	0,956

Tabela 37: Dados de atividade de água referentes à Figura 60

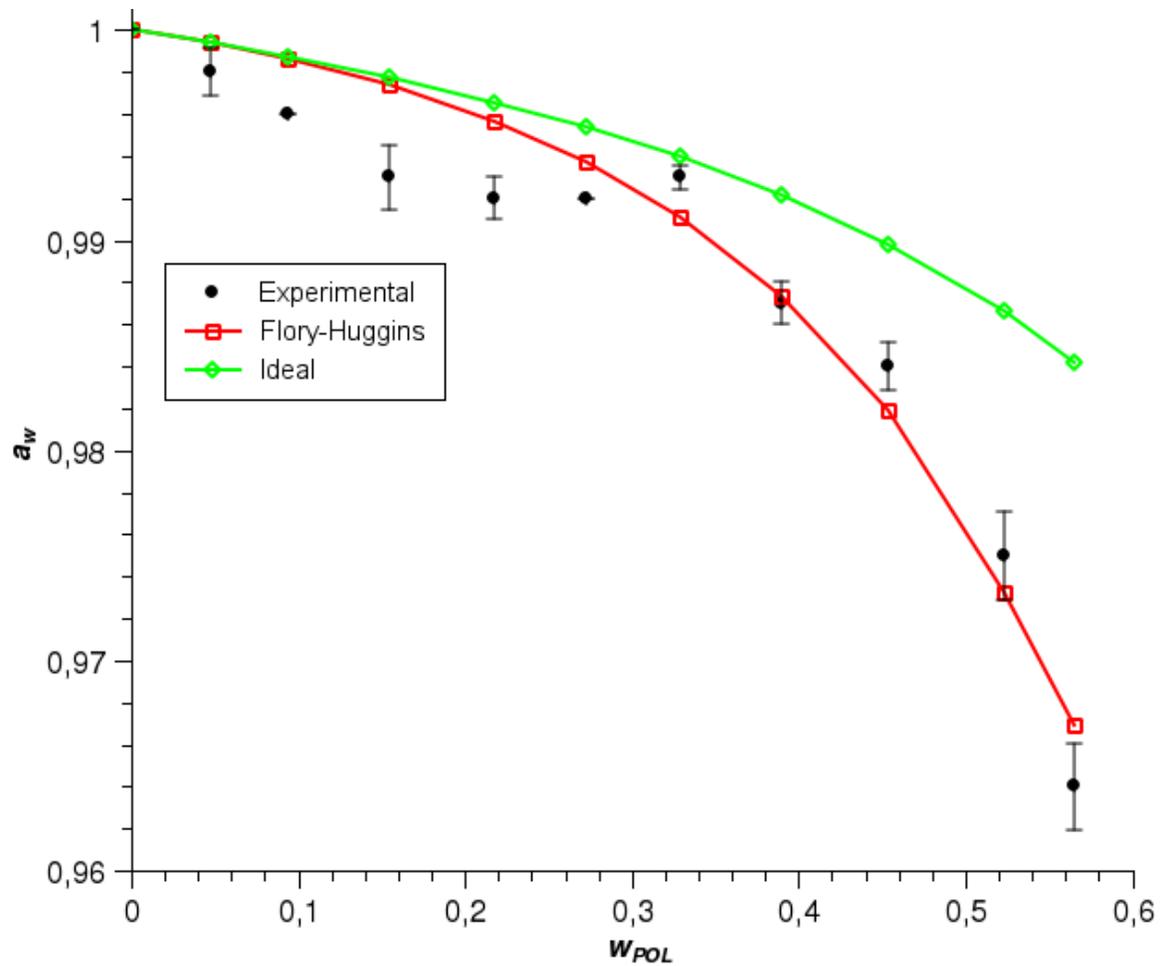


Figura 61: Atividade de Água – Sistema MD 1914 + Água

Wpol	aW
0,0473	0,998
0,0943	0,996
0,1542	0,993
0,2177	0,992
0,2725	0,992
0,3289	0,993
0,3896	0,987
0,4534	0,984
0,5233	0,975
0,5656	0,964

Tabela 38: Dados de atividade de água referentes à Figura 61

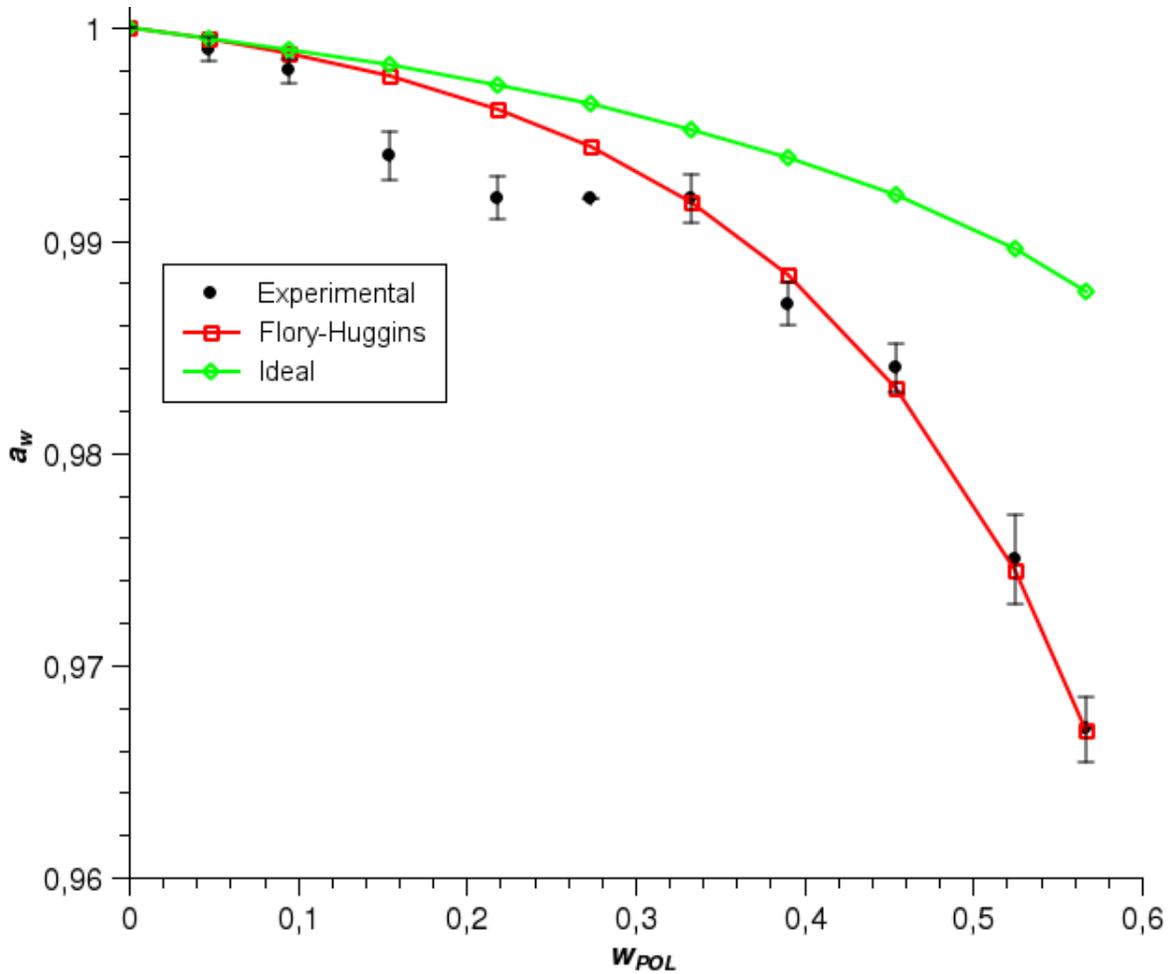
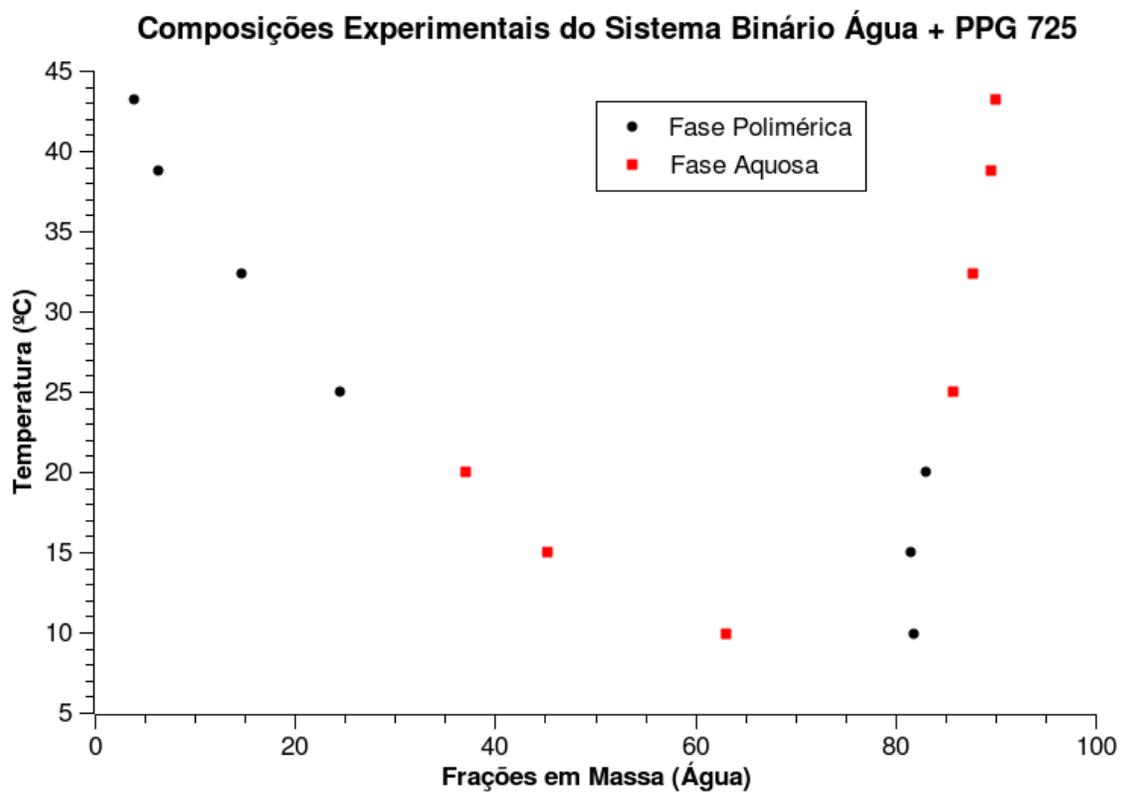


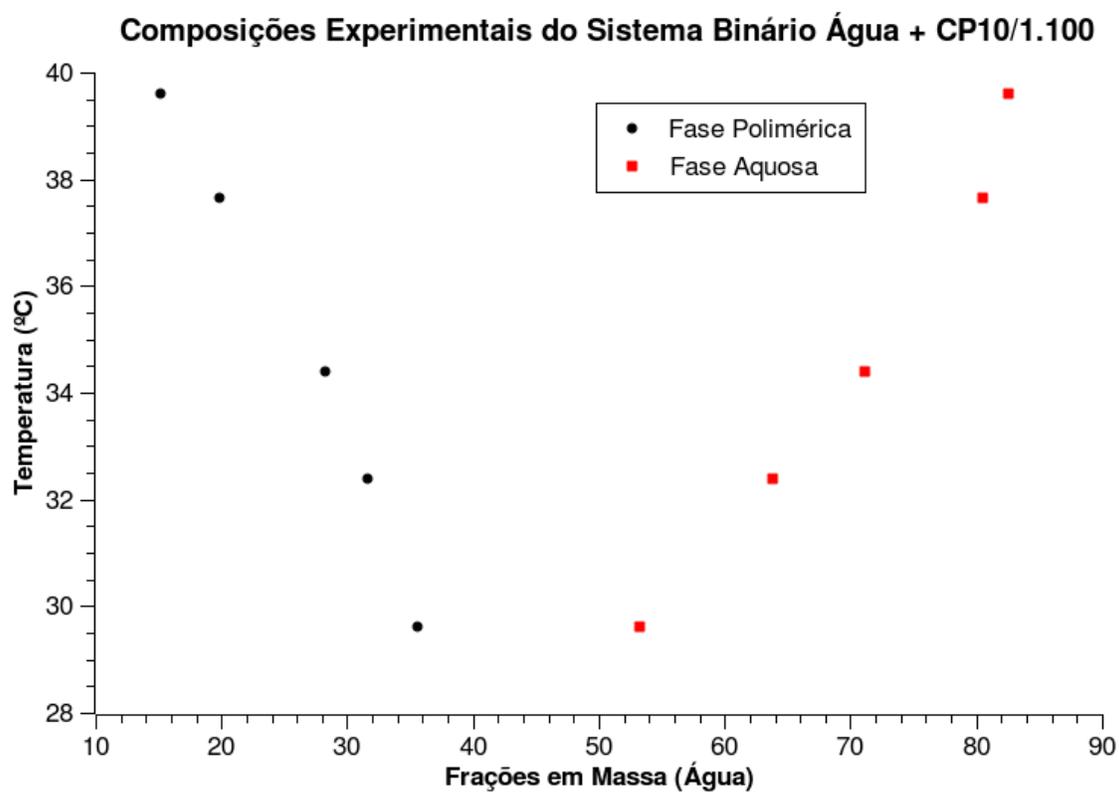
Figura 62: Atividade de Água – Sistema MD 1910 + Água

W_{pol}	a_w
0,0474	0,999
0,0946	0,998
0,1546	0,994
0,2183	0,992
0,2731	0,992
0,3327	0,992
0,3906	0,987
0,4545	0,984
0,5246	0,975
0,5675	0,967

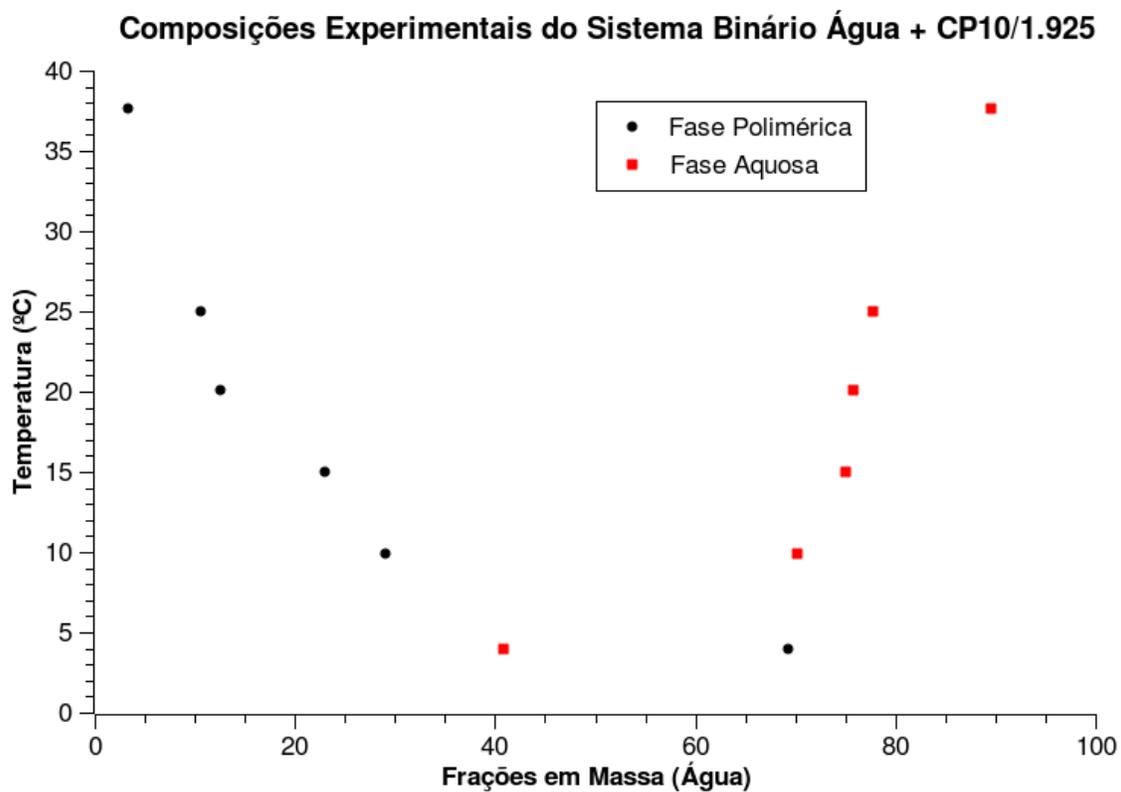
Tabela 39: Dados de atividade de água referentes à Figura 62



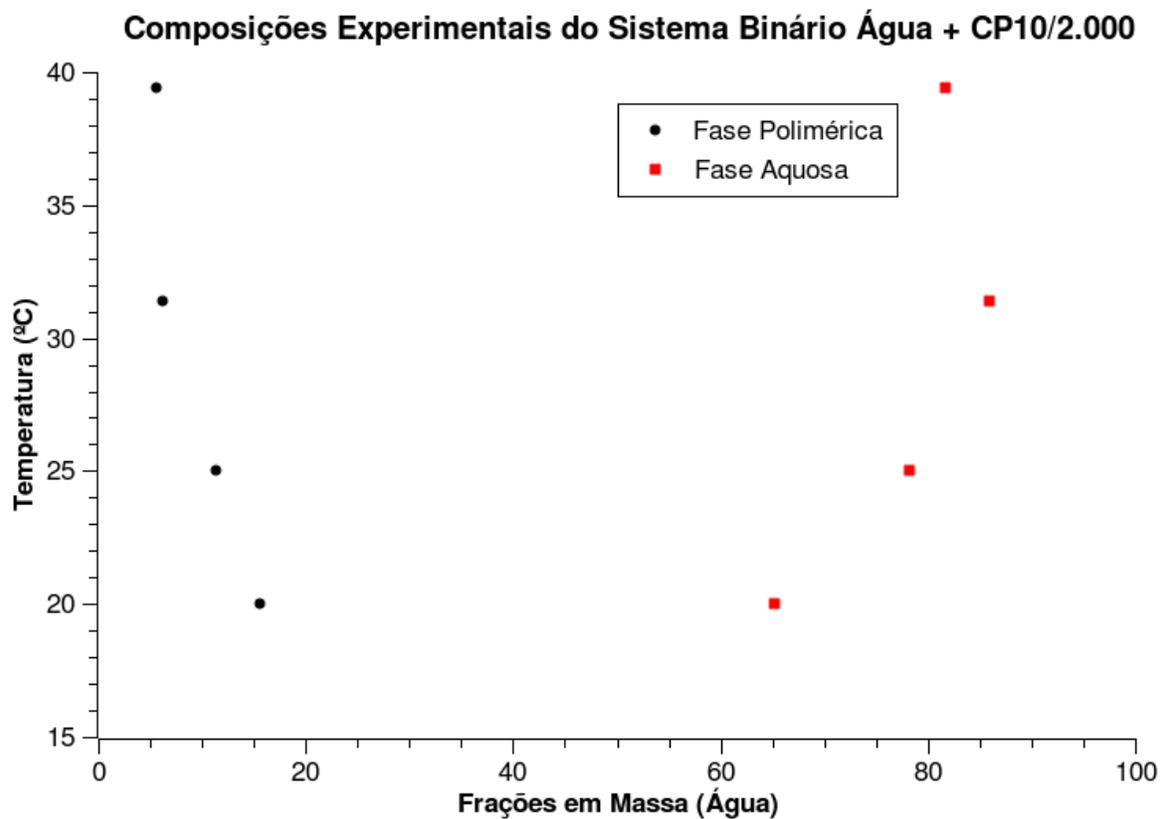
**Figura 63: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários
Sistema PPG 725 + Água**



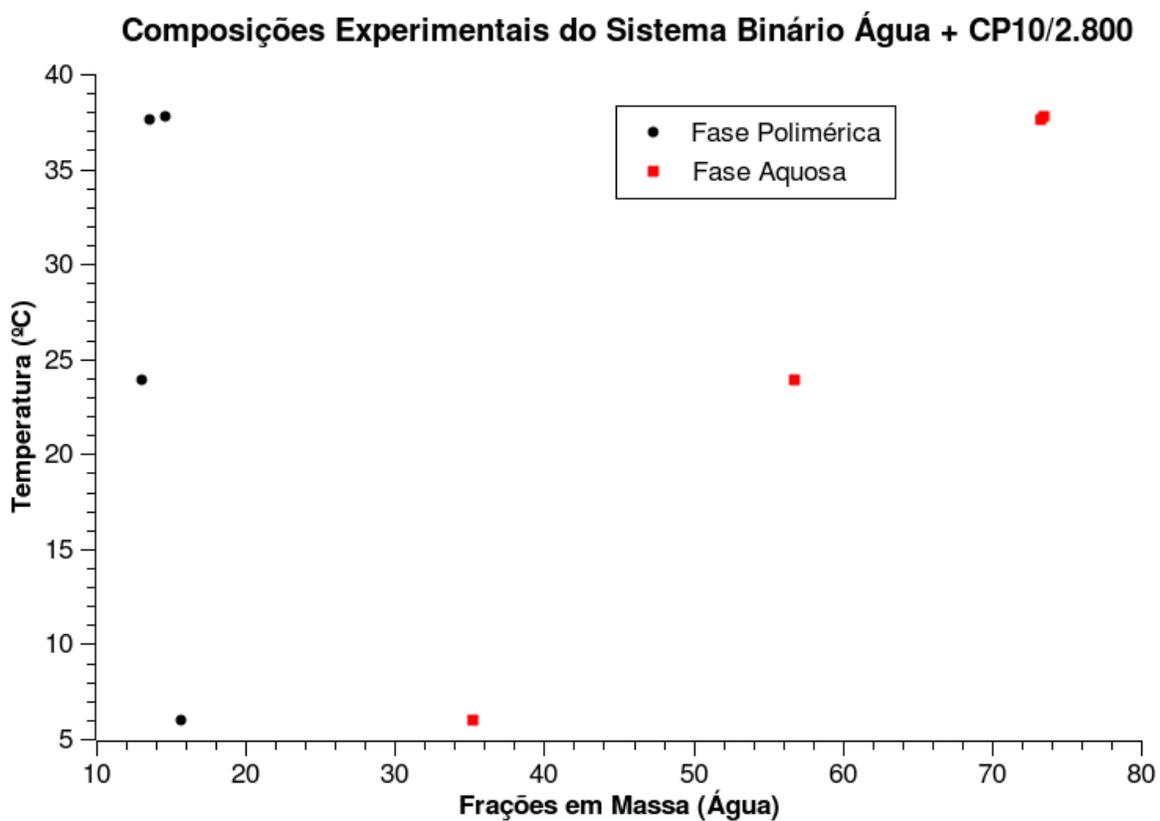
**Figura 64: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários
Sistema CP10/1.100 + Água**



**Figura 65: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários
Sistema CP10/1.925 + Água**

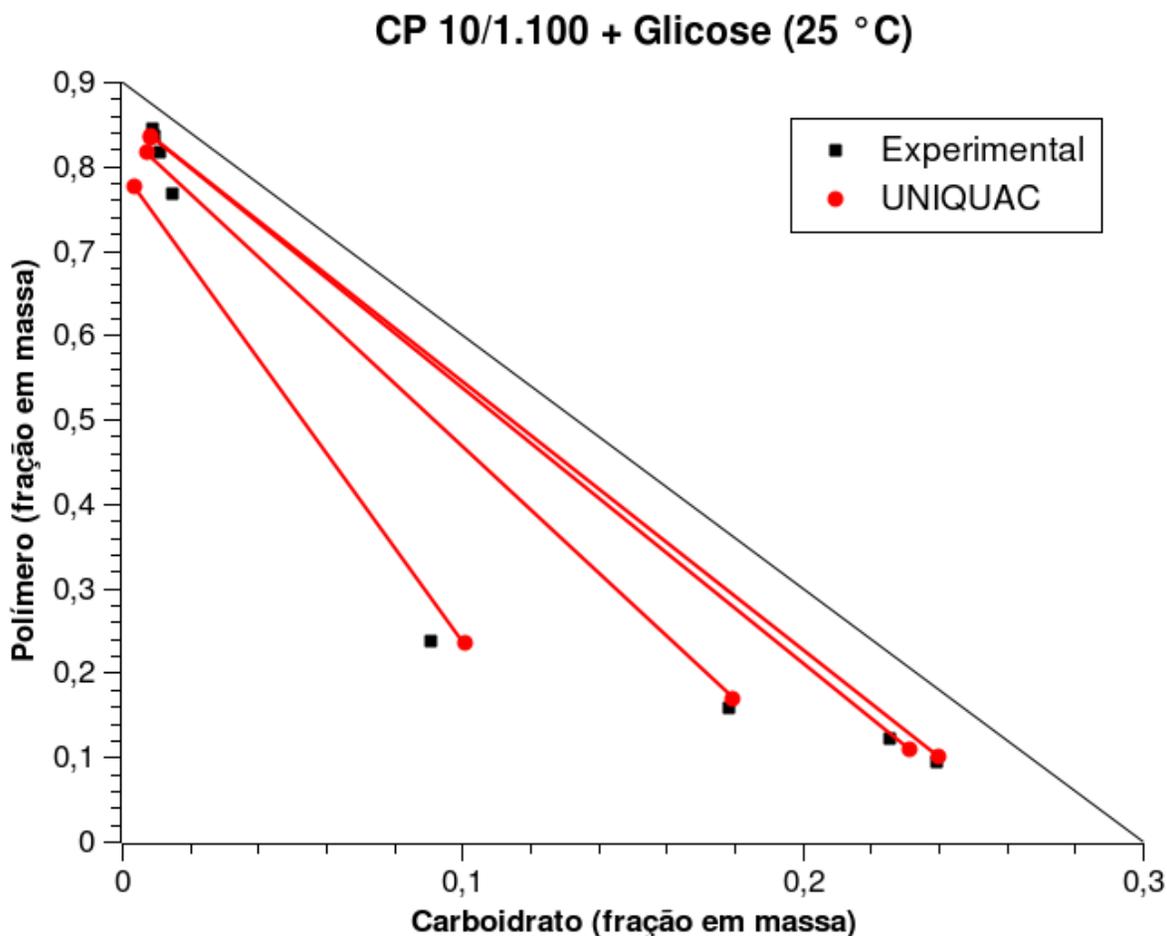


**Figura 66: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários
Sistema CP10/2.000 + Água**



**Figura 67: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Binários
Sistema CP10/2.800 + Água**

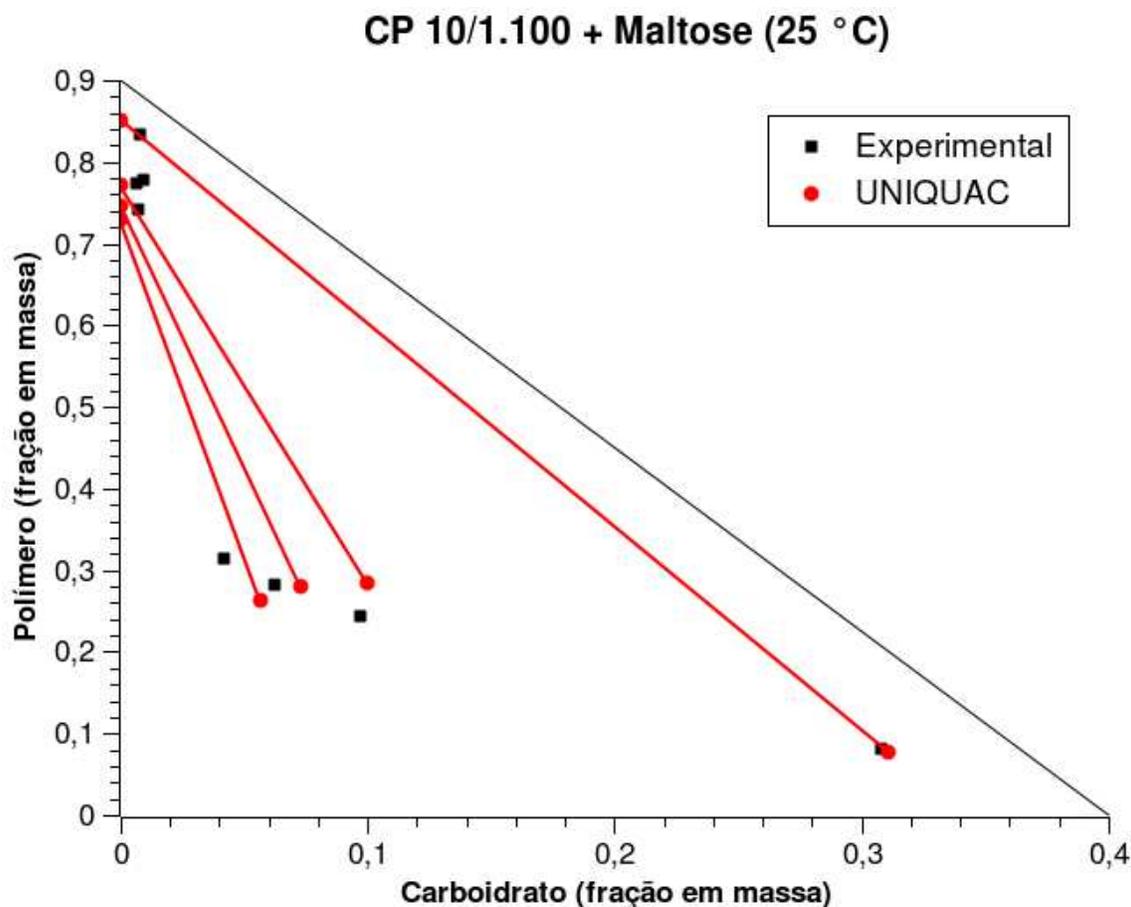
Anexo II: Dados de ELL Ternário



**Figura 68: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 10/1.100 + Glicose + Água a 25 °C**

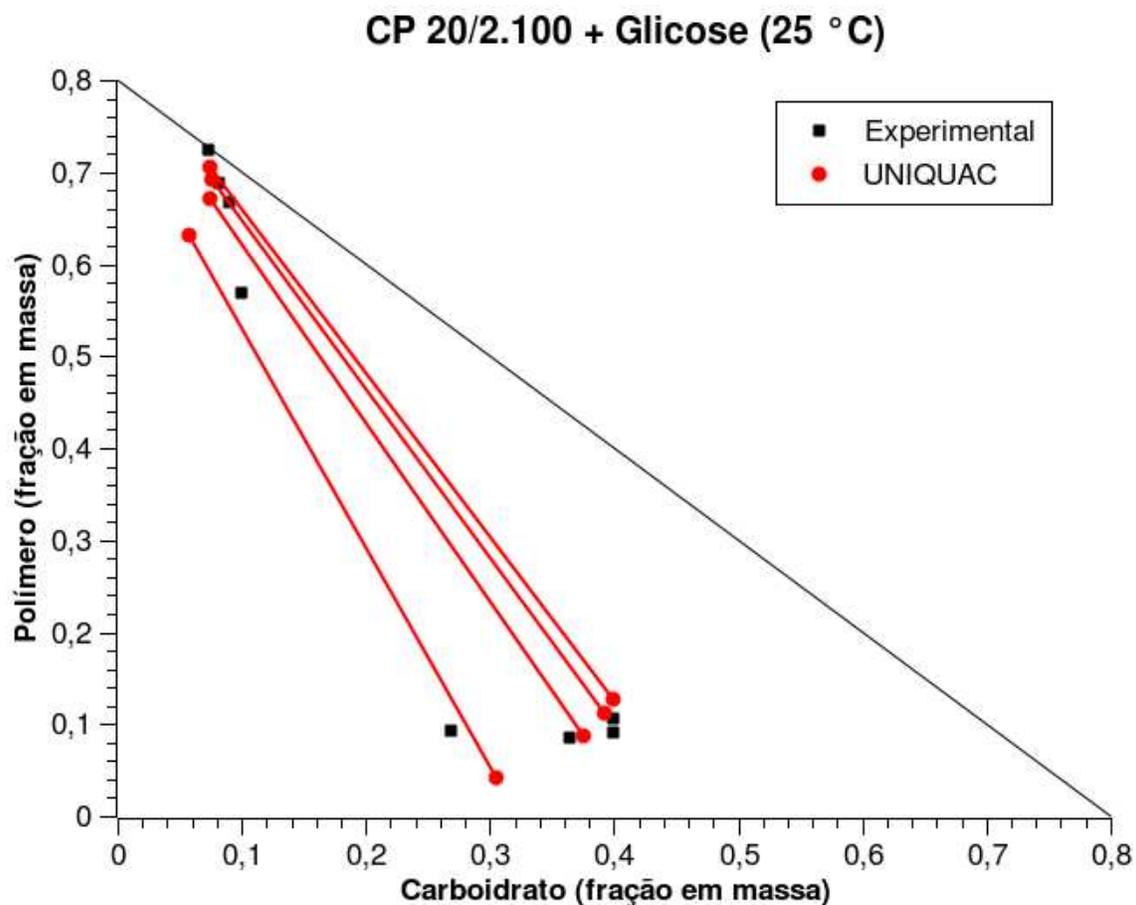
Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
37,050	14,999	84,425	0,904	9,302	23,955	78,58	-3,26
40,011	13,638	83,675	0,968	12,179	22,586	74,69	-3,31
45,414	10,005	81,601	1,123	15,760	17,849	67,93	-3,94
50,009	5,048	76,768	1,463	23,669	9,080	53,64	-6,97

Tabela 40: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 68



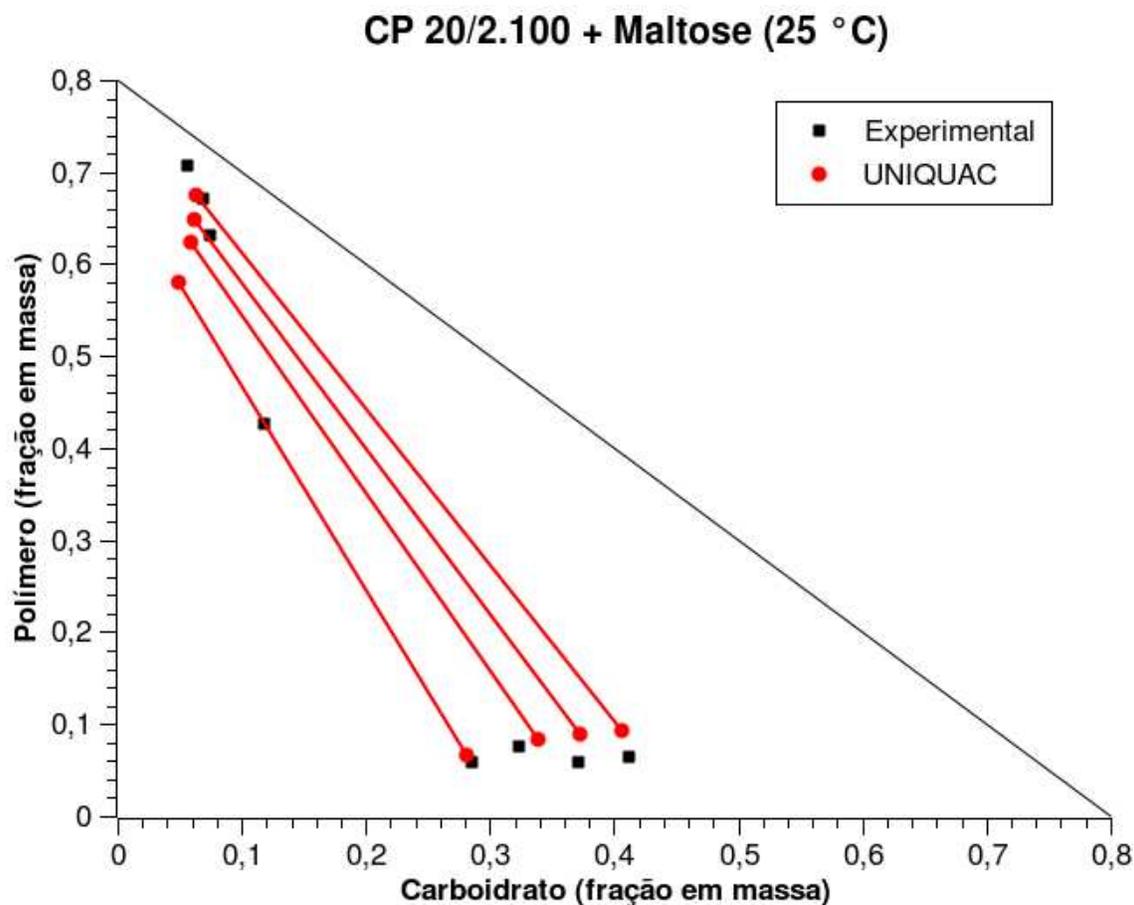
Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
47,449	14,563	83,310	0,812	8,095	30,822	80,98	-2,51
43,814	6,284	77,818	0,941	24,345	9,732	54,19	-6,08
43,456	4,292	77,334	0,667	28,129	6,198	49,51	-8,9
47,168	2,802	74,280	0,741	31,415	4,193	43	-12,42

Tabela 41: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 69



Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
26,682	20,061	56,788	9,954	9,342	26,862	50,37	-2,81
31,491	24,988	66,687	8,957	8,472	36,364	64,34	-2,12
33,294	26,698	72,452	7,374	10,711	39,956	69,81	-1,89
33,362	26,720	68,856	8,127	9,036	39,955	67,76	-1,88

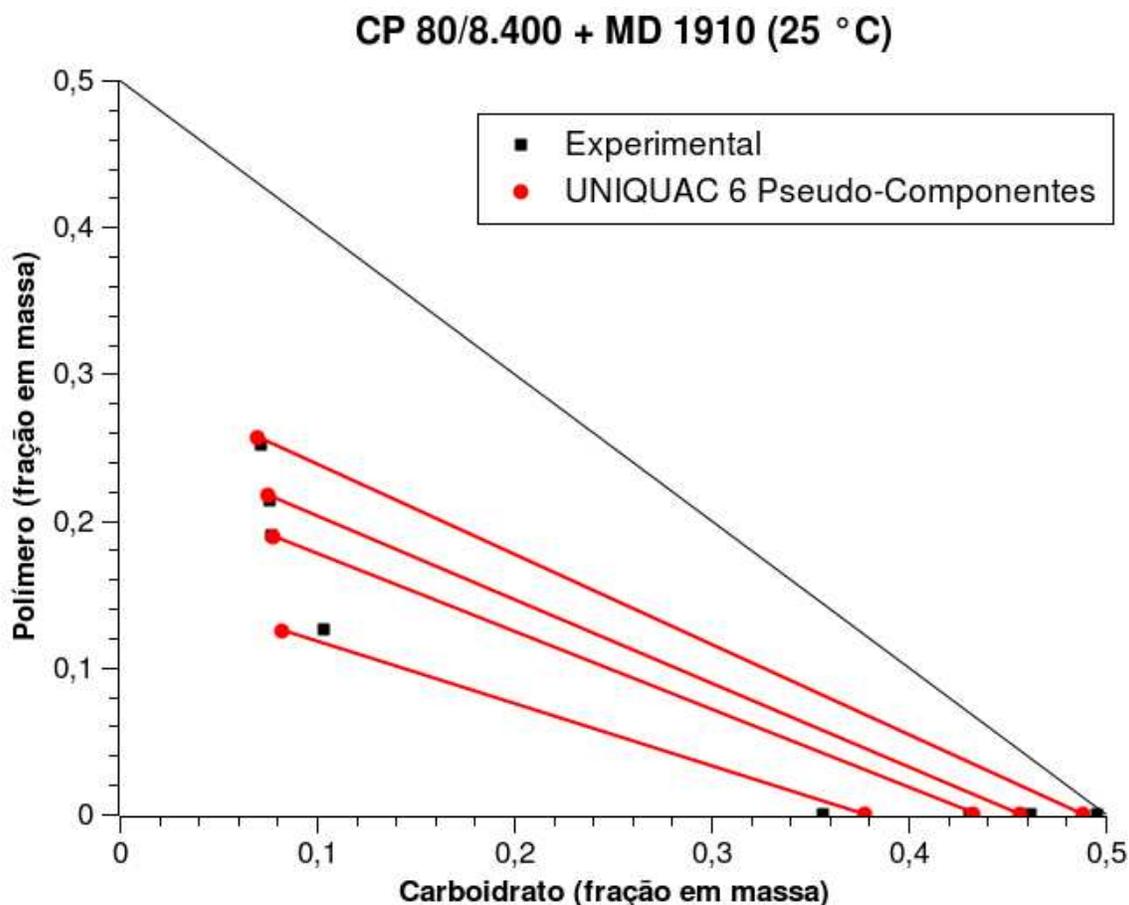
Tabela 42: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 70



**Figura 71: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 20/2.100 + Maltose + Água a 25 °C**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
26,728	20,236	42,573	11,866	5,940	28,484	40,23	-2,2
29,171	23,335	63,119	7,494	7,557	32,285	60,84	-2,24
31,257	24,737	67,073	6,851	5,946	37,117	68,21	-2,02
33,318	26,644	70,765	5,661	6,391	41,193	73,53	-1,81

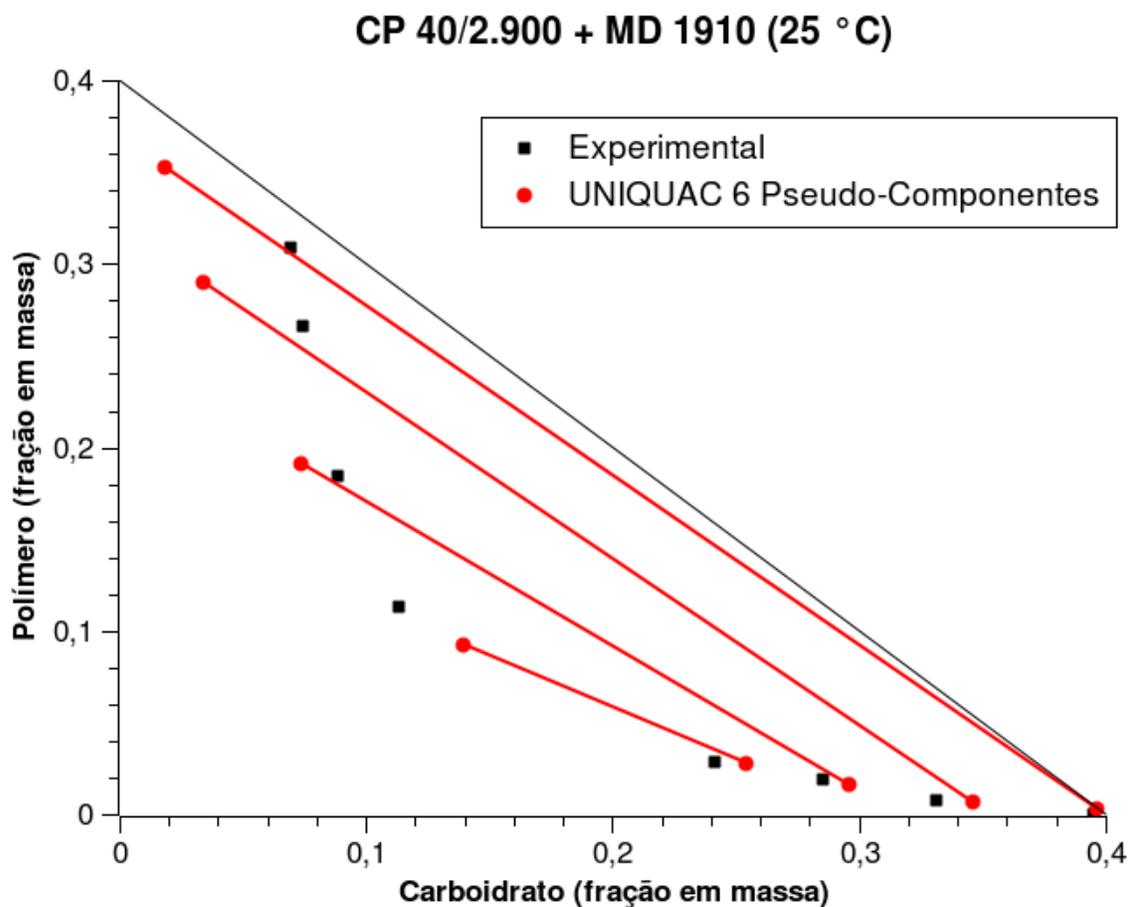
Tabela 43: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 71



**Figura 72: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 80/8.400 + MD 1910 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
6,326	22,586	12,566	10,357	0,000	35,661	28,25	-0,5
11,859	20,426	19,054	7,705	0,000	43,074	40,18	-0,54
12,858	22,144	21,395	7,568	0,000	46,196	44,16	-0,55
14,301	24,597	25,127	7,213	0,000	49,545	49,23	-0,59

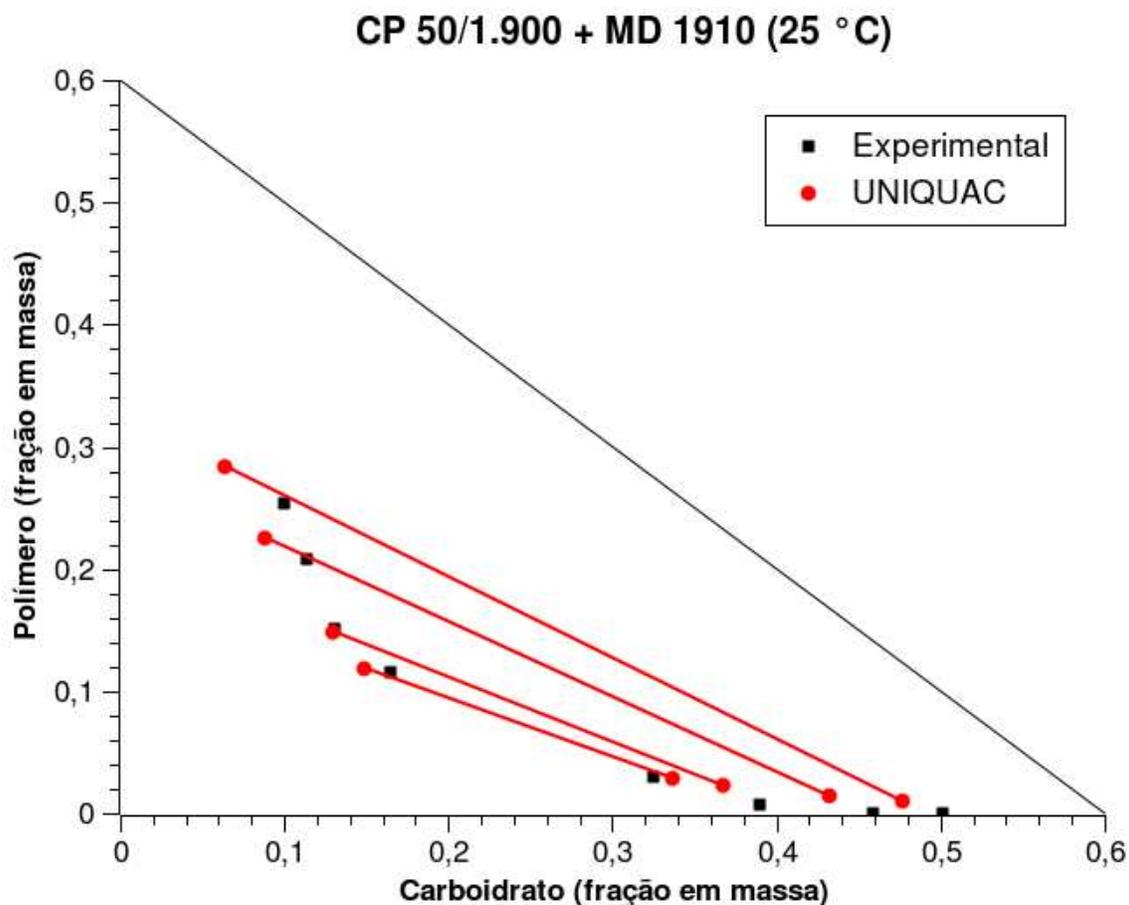
Tabela 44: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 72



**Figura 73: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 20/2.900 + MD 1910 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
8,370	15,913	11,727	10,349	2,222	26,642	18,86	-0,58
10,070	19,219	16,639	9,747	0,851	31,927	27,22	-0,71
11,739	22,339	26,575	7,449	0,750	33,145	36,43	-1
13,307	25,690	30,852	6,943	0,000	39,508	44,86	-0,95

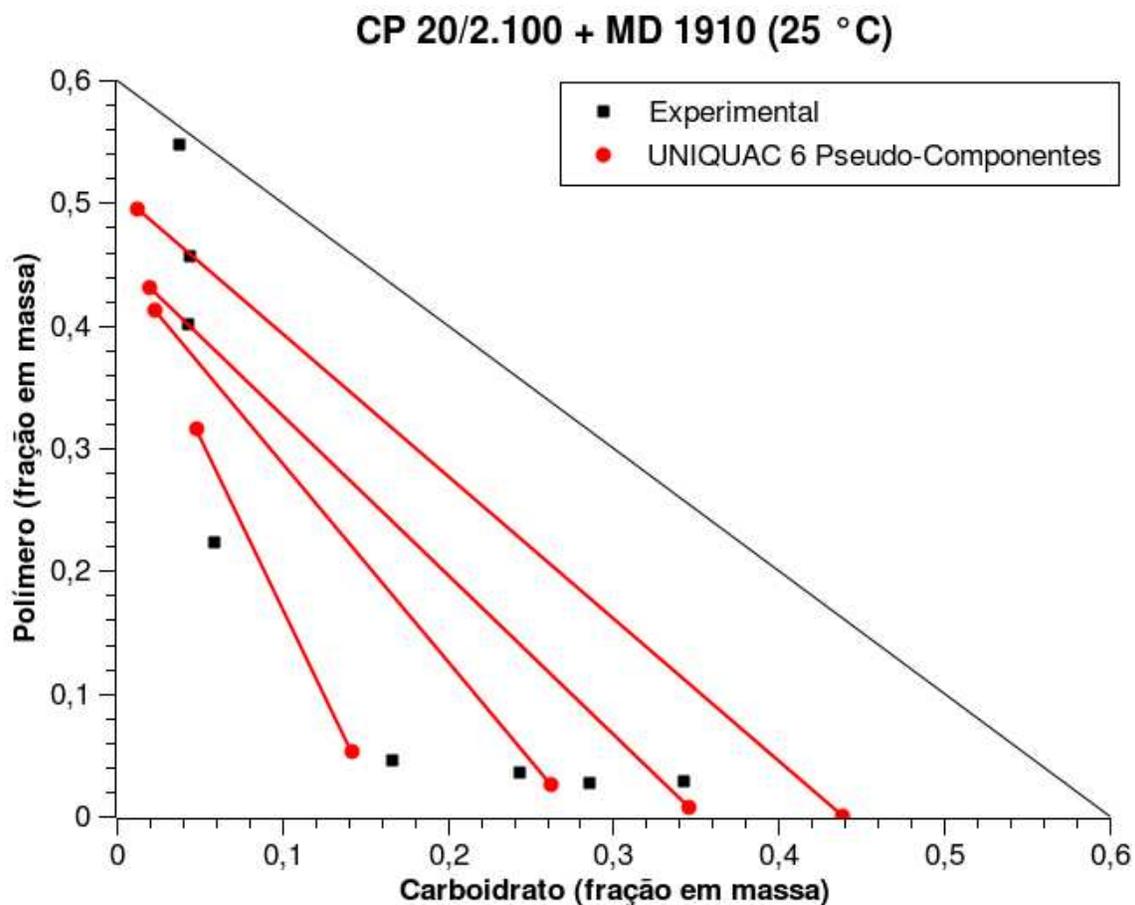
Tabela 45: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 73



**Figura 74: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 50/1.900 + MD 1910 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
8,021	23,135	11,475	16,510	2,987	32,534	18,13	-0,53
10,009	22,590	15,166	13,043	0,757	39,011	29,7	-0,55
11,808	26,211	20,768	11,339	0,000	45,907	40,33	-0,6
13,255	28,526	25,316	10,023	0,000	50,098	47,4	-0,63

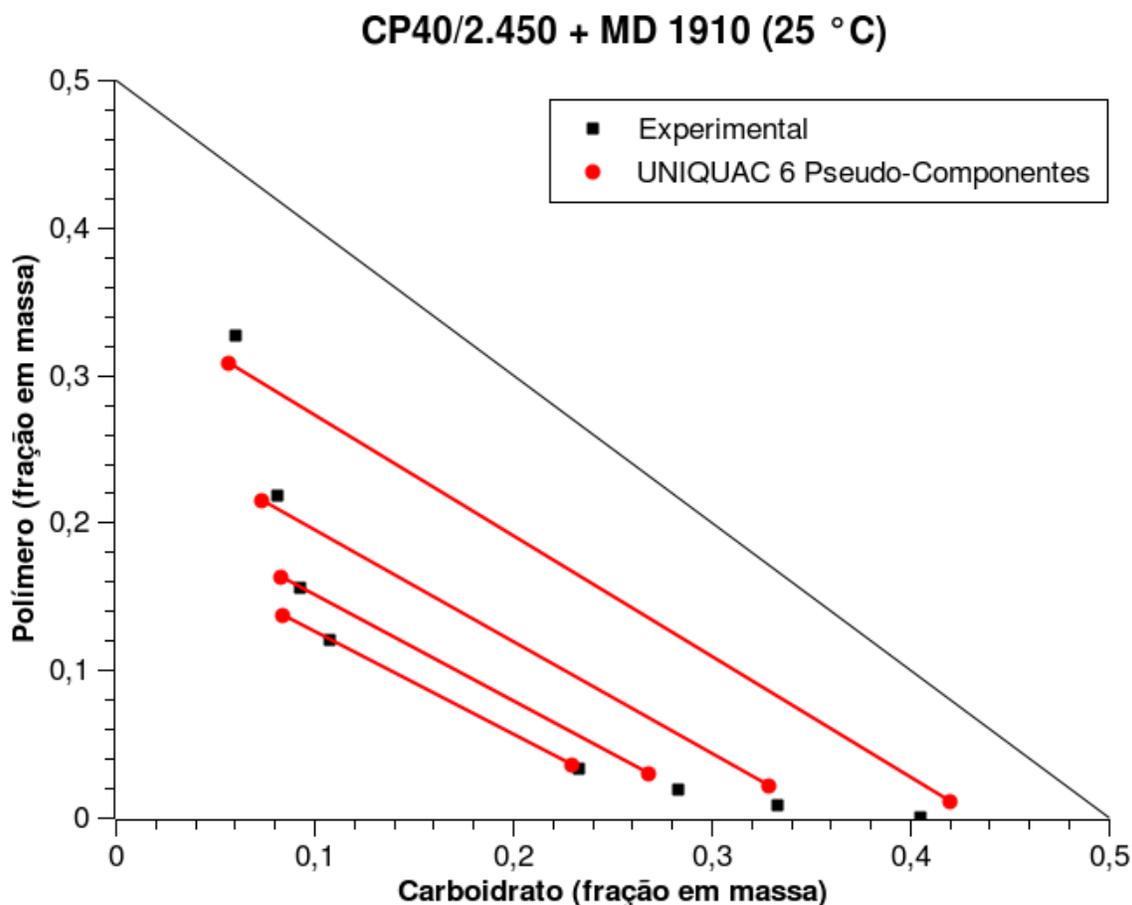
Tabela 46: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 74



**Figura 75: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 20/2.100 + MD 1910 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
14,462	11,750	22,337	5,915	4,548	16,642	20,77	-1,66
22,984	13,669	40,046	4,359	3,584	24,319	41,57	-1,83
23,171	16,977	45,715	4,480	2,698	28,629	49,33	-1,78
24,826	20,147	54,815	3,806	2,798	34,312	60,3	-1,71

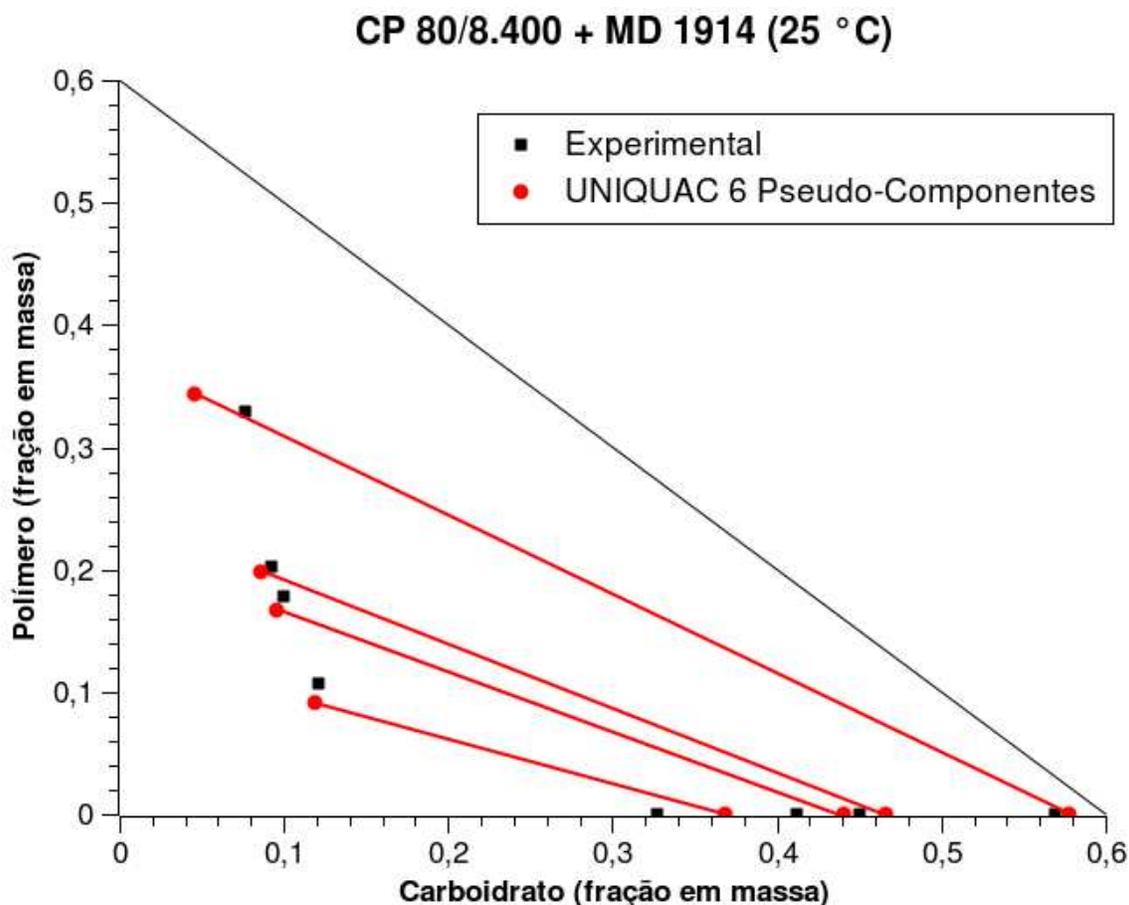
Tabela 47: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 75



**Figura 76: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 40/2.450 + MD 1910 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
7,465	15,455	12,003	10,808	3,312	23,332	15,24	-0,69
9,809	17,284	15,574	9,325	1,914	28,303	23,38	-0,72
11,644	20,397	21,774	8,156	0,805	33,353	32,78	-0,83
16,885	22,338	32,708	6,021	0,000	40,559	47,57	-0,95

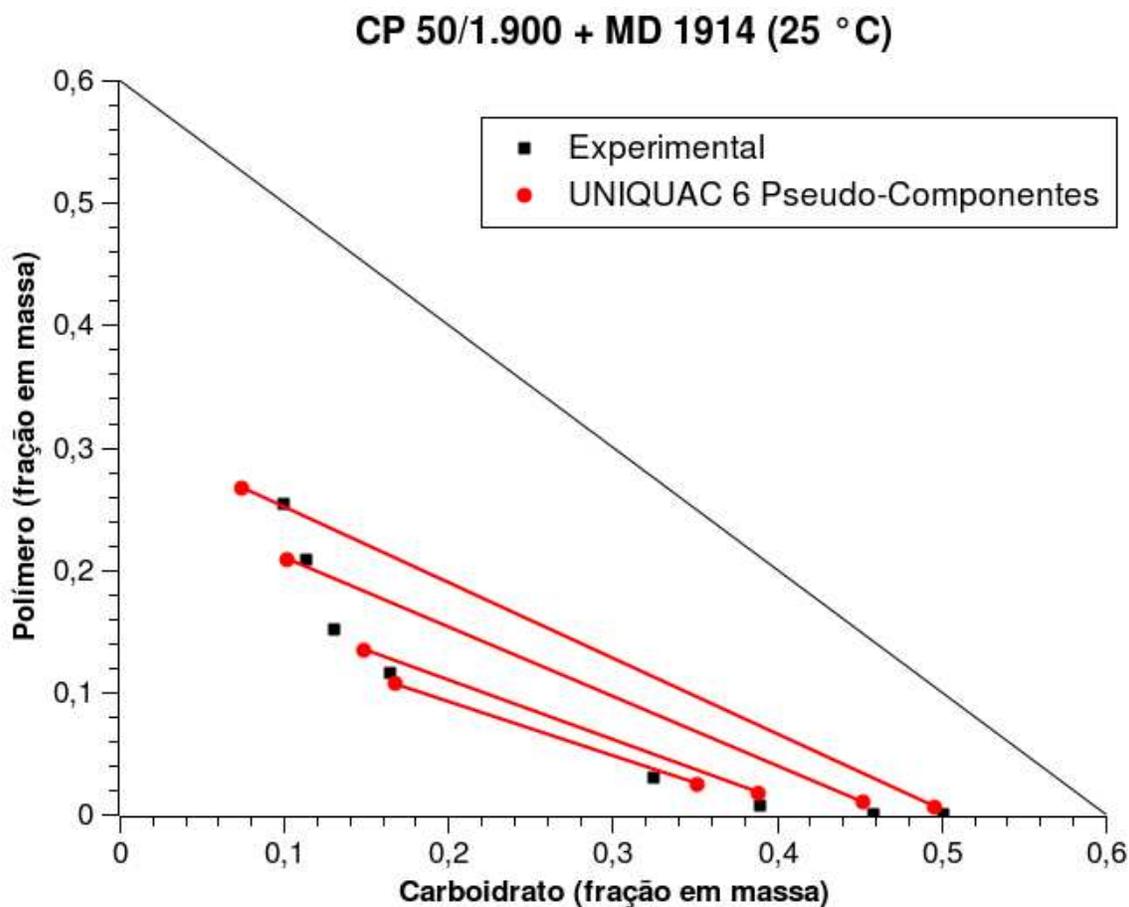
Tabela 48: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 76



**Figura 77: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 80/8.400 + MD 1914 + Água**

Ponto de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
6,004	21,101	10,627	12,137	0,000	32,691	23,14	-0,52
9,332	24,280	17,872	10,034	0,000	41,165	35,9	-0,57
11,737	22,568	20,245	9,250	0,000	45,025	41,11	-0,57
16,685	30,658	32,880	7,688	0,000	56,953	59,23	-0,67

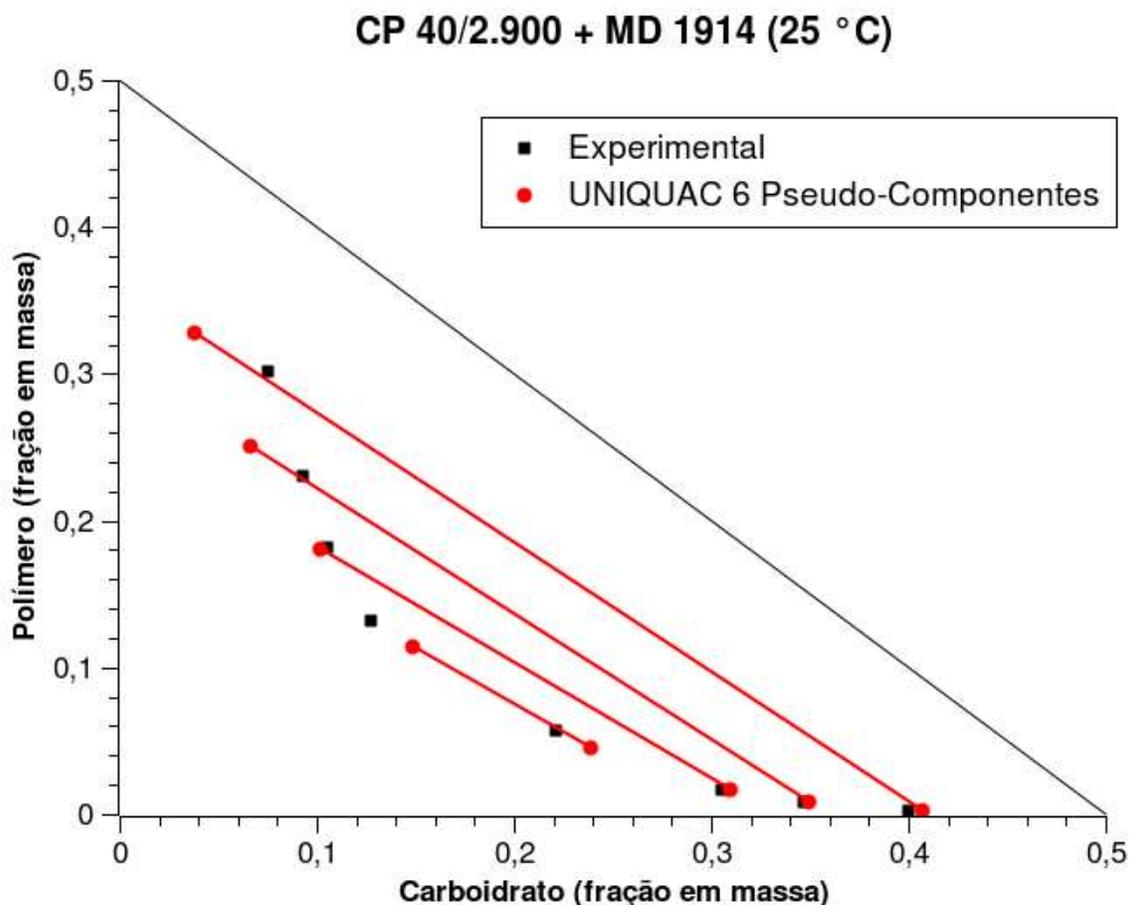
Tabela 49: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 77



**Figura 78: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 50/1.900 + MD 1914 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
13,255	29,891	25,316	10,023	-1,608	50,098	48,28	-0,67
8,002	24,185	11,475	16,510	2,987	32,534	18,13	-0,53
11,808	27,465	20,768	11,339	-0,587	45,907	40,63	-0,62
10,009	23,671	15,166	13,043	0,757	39,011	29,7	-0,55

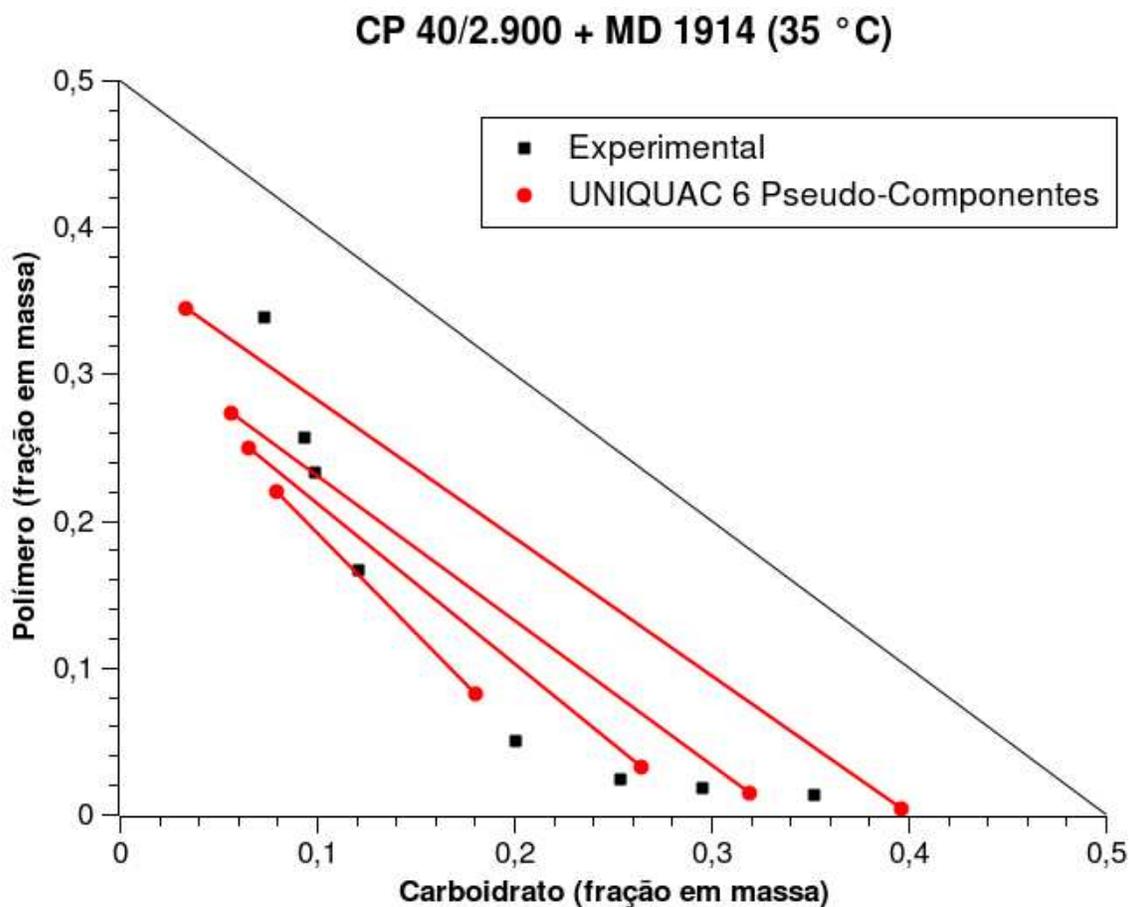
Tabela 50: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 78



**Figura 79: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 40/2.900 + MD 1914 + Água**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
16,646	22,346	30,122	7,503	0,294	39,994	44,11	-0,92
12,185	21,736	23,017	9,334	0,777	34,667	33,71	-0,88
10,195	20,358	18,159	10,497	1,627	30,580	26,01	-0,82
8,047	19,698	13,234	12,780	5,730	22,127	11,99	-0,8

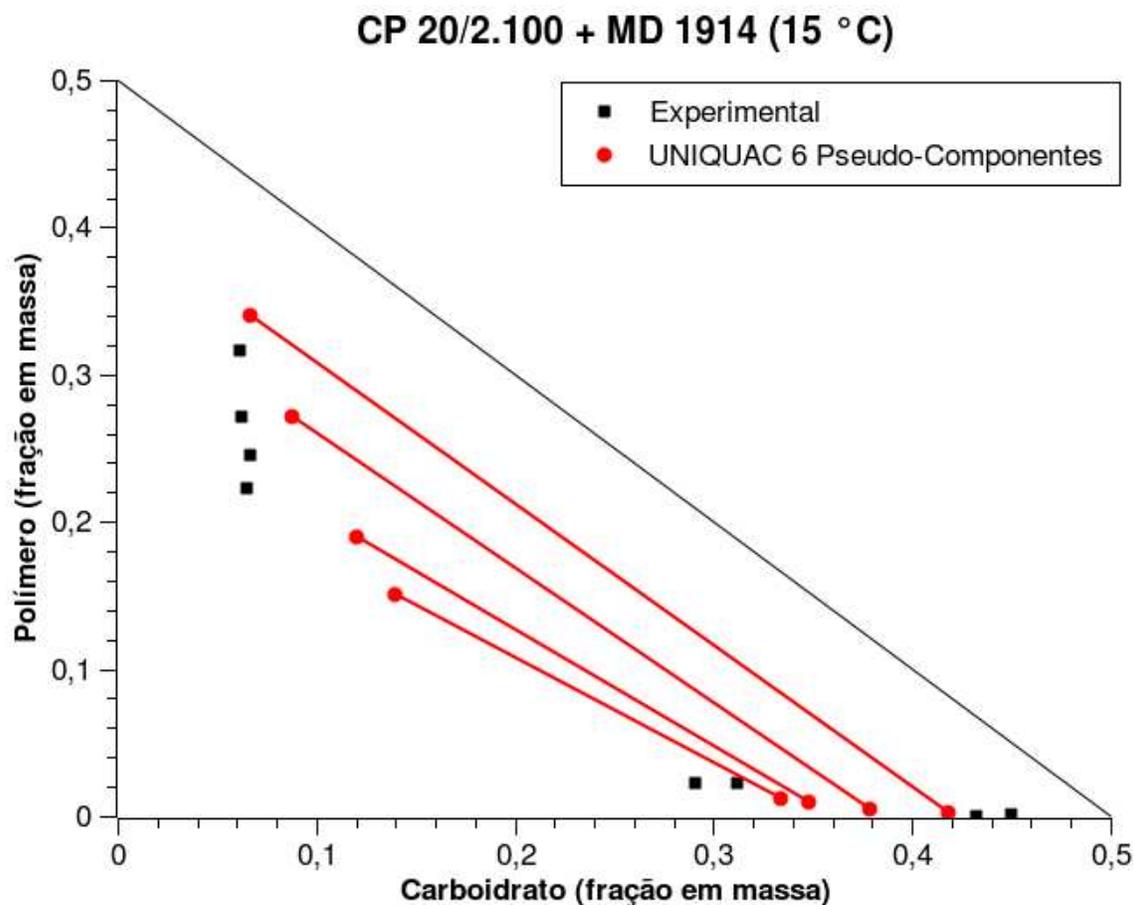
Tabela 51: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 79



**Figura 80: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 40/2.900 + MD 1914 + Água (35 °C)**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
17,489	22,492	33,842	7,384	1,319	35,199	42,8	-1,17
11,996	21,982	25,619	9,348	1,807	29,570	31,24	-1,18
10,504	20,496	23,341	9,928	2,320	25,404	26,1	-1,36
9,984	17,485	16,673	12,152	5,000	20,072	14,11	-1,47

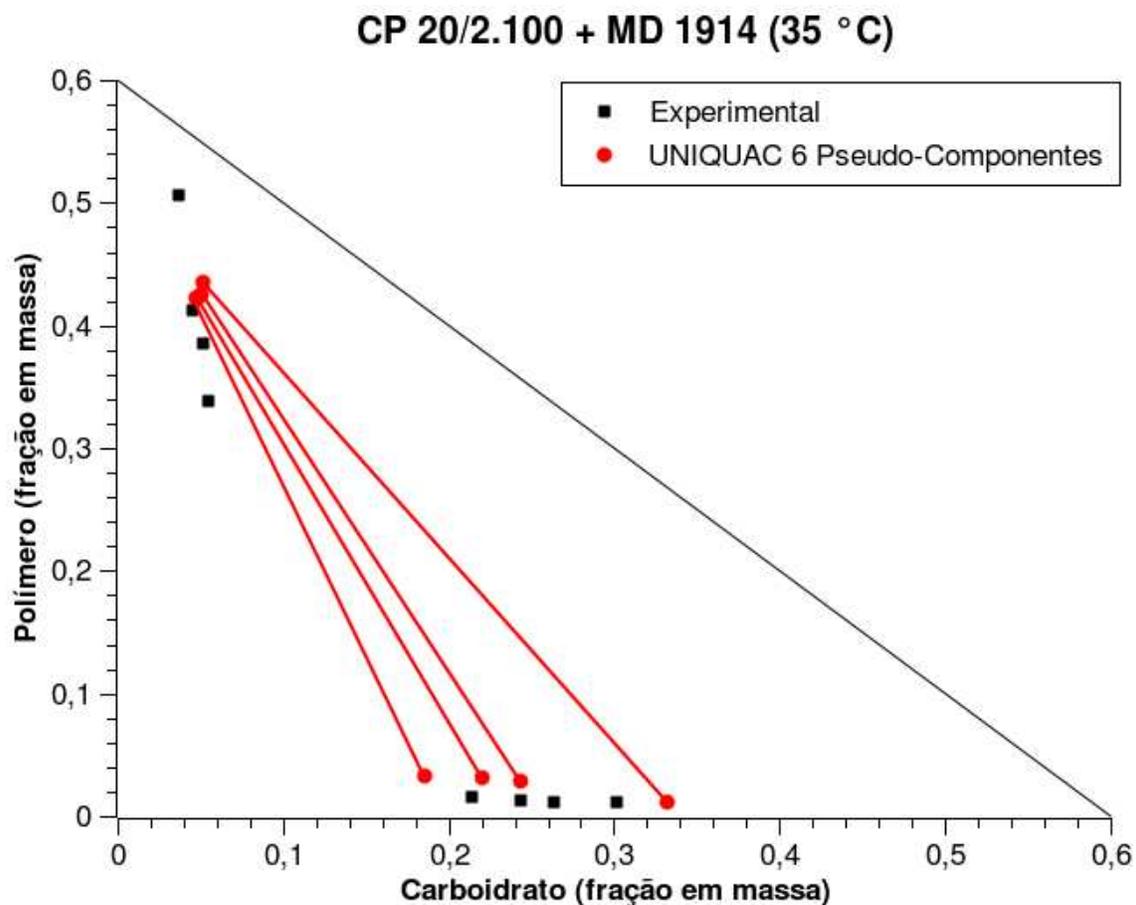
Tabela 52: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 80



**Figura 81: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 20/2.100 + MD 1914 + Água (15 °C)**

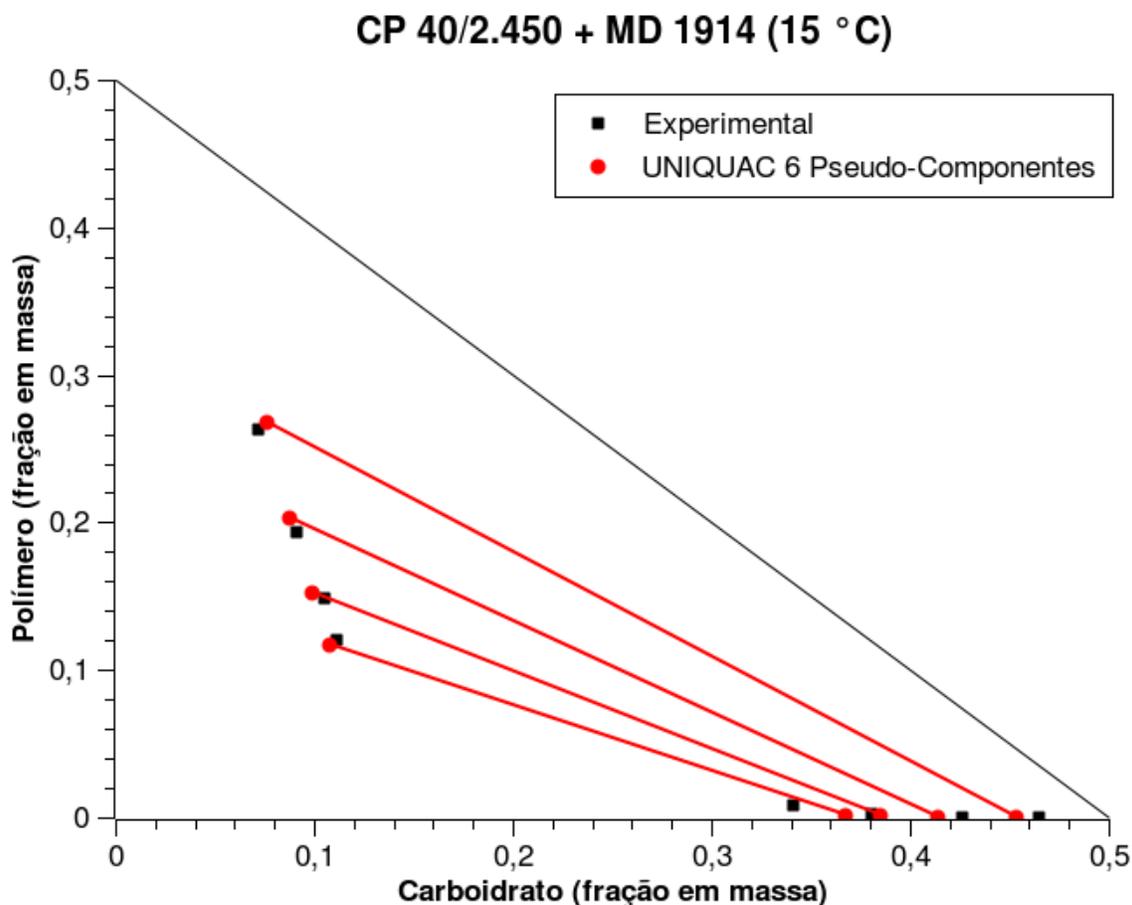
Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
21,475	19,967	50,563	3,674	1,080	30,144	56,12	-1,87
17,493	18,516	41,254	4,516	1,067	26,350	45,74	-1,84
16,010	17,491	38,599	5,210	1,237	24,320	41,97	-1,96
15,006	15,549	33,828	5,516	1,574	21,441	35,97	-2,03

Tabela 53: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 81



Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
21,475	19,967	50,563	3,674	1,080	30,144	56,12	-1,87
17,493	18,516	41,254	4,516	1,067	26,350	45,74	-1,84
16,010	17,491	38,599	5,210	1,237	24,320	41,97	-1,96
15,006	15,549	33,828	5,516	1,574	21,441	35,97	-2,03

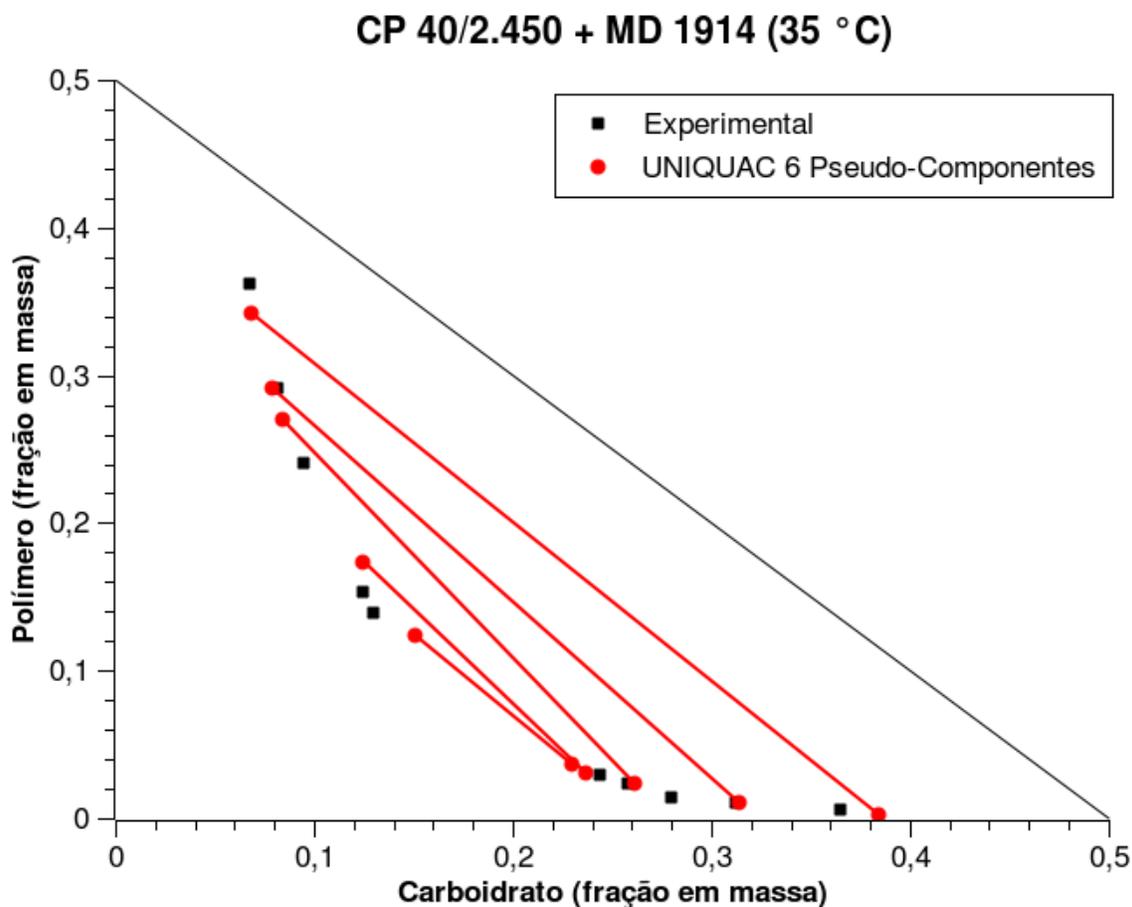
Tabela 54: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 82



**Figura 83: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 40/2.450 + MD 1914 + Água a 15 °C**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
9,001	18,560	12,064	11,105	0,780	34,152	25,66	-0,49
10,019	21,082	14,875	10,546	0,261	38,046	31,14	-0,53
12,484	22,240	19,346	9,097	0,000	42,646	38,73	-0,58
17,001	22,562	26,316	7,212	11,031	36,481	33,02	-0,52

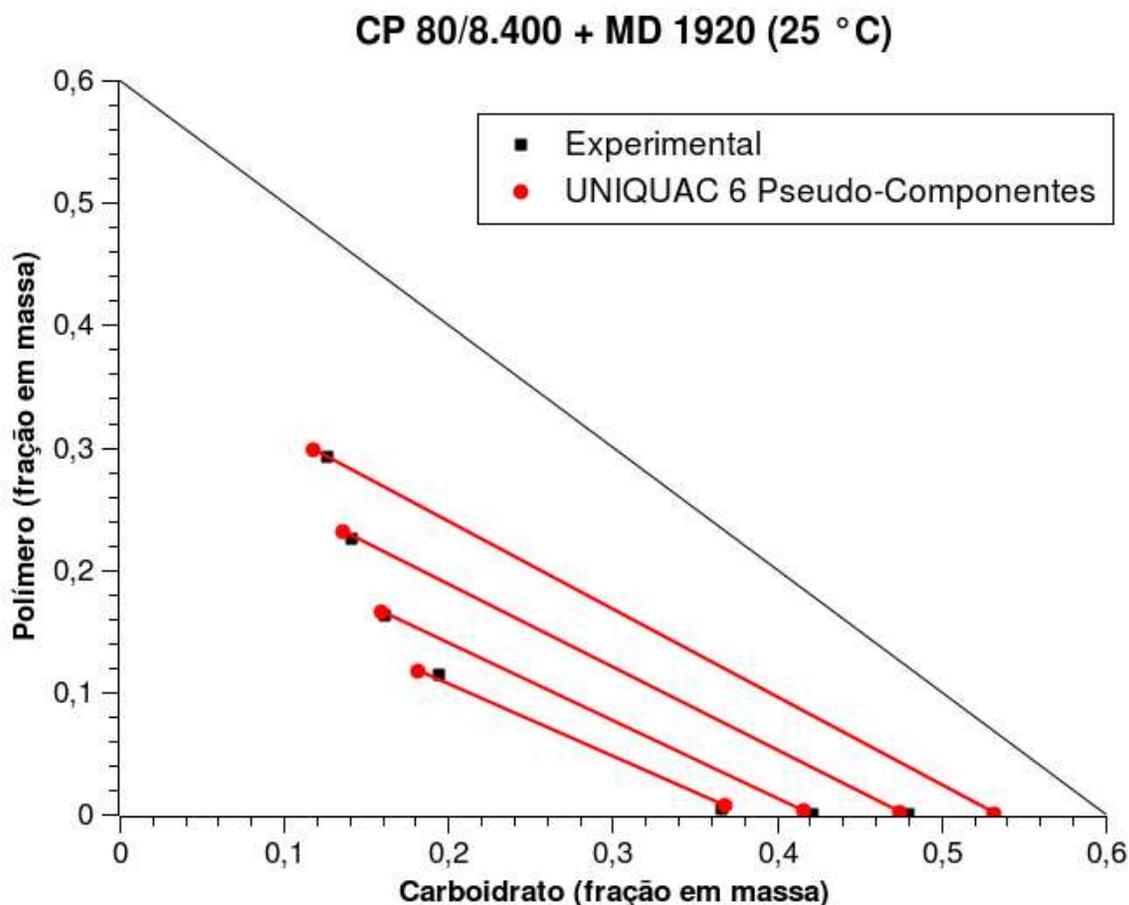
Tabela 55: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 83



**Figura 84: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 40/2.450 + MD 1914 + Água a 35 °C**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
8,692	20,092	15,371	12,429	2,327	25,804	18,68	-0,98
8,878	19,059	13,938	13,004	2,905	24,404	15,86	-0,97
9,972	21,962	24,032	9,447	1,453	27,952	29,19	-1,22
12,521	22,724	29,181	8,120	1,102	31,208	36,35	-1,22
16,984	23,518	36,167	6,717	0,560	36,481	46,41	-1,2

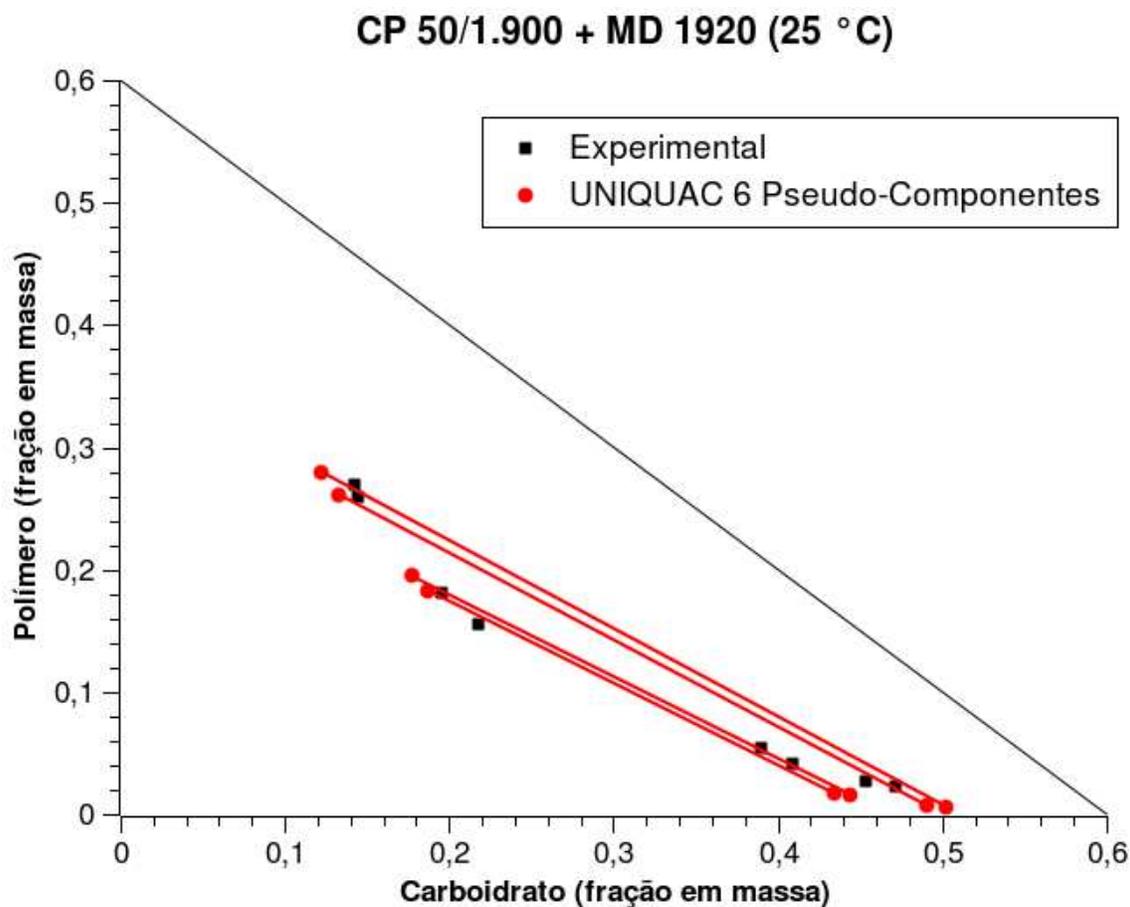
Tabela 56: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 84



**Figura 85: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 80/8.400 + MD 1920 + Água a 25 °C**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
5,731	28,799	11,343	19,417	0,401	36,646	20,41	-0,64
9,114	27,959	16,271	16,196	0,026	42,147	30,62	-0,63
12,890	27,920	22,491	14,103	0,000	48,022	40,7	-0,66
16,554	29,792	29,218	12,672	0,000	53,238	49,99	-0,72

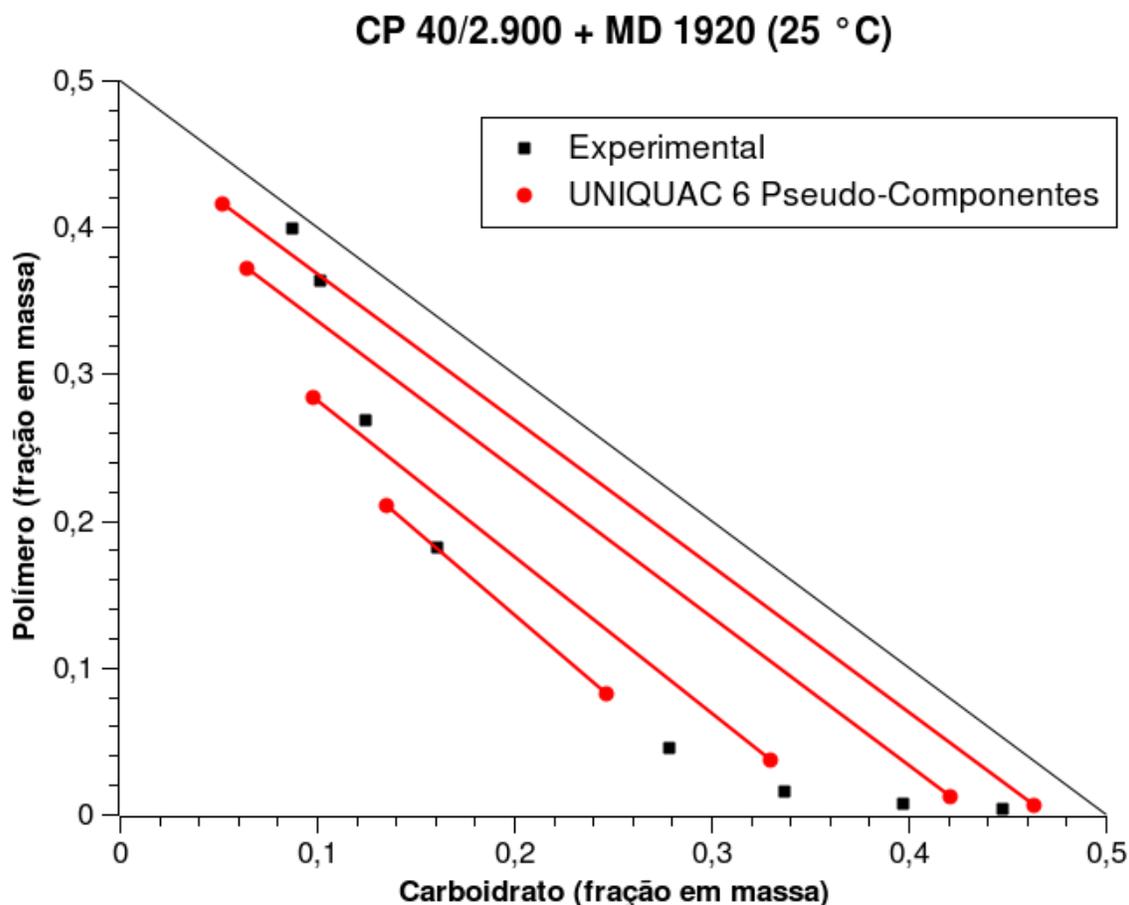
Tabela 57: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 85



**Figura 86: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 50/1.900 + MD 1920 + Água a 25 °C**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
8,692	32,475	15,587	21,731	5,378	39,007	20,07	-0,59
9,319	32,637	18,047	19,512	4,118	40,934	25,55	-0,65
13,362	31,284	25,889	14,444	2,696	45,400	38,68	-0,75
13,542	32,290	26,988	14,259	2,262	47,106	41,11	-0,75

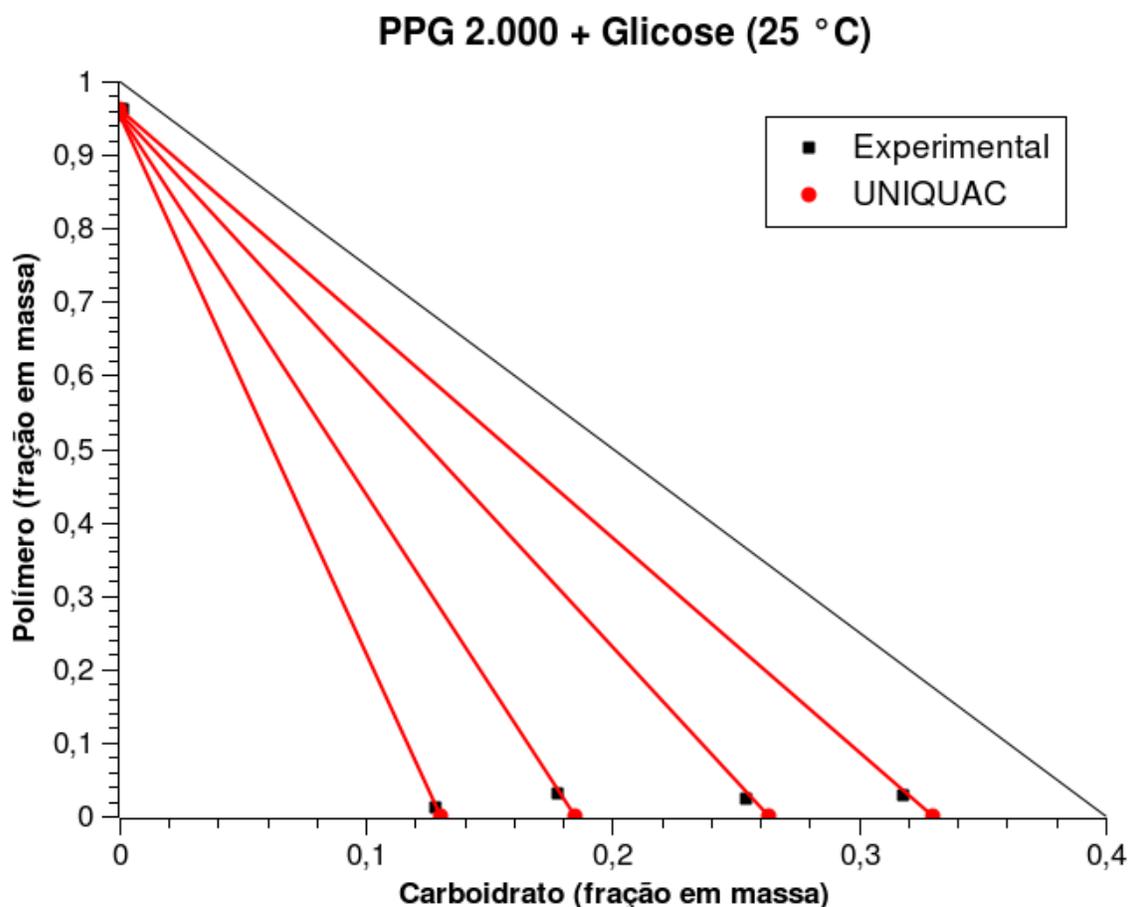
Tabela 58: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 86



**Figura 87: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema CP 40/2.900 + MD 1920 + Água a 25 °C**

Pontos de Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
11,293	22,702	18,141	16,113	4,540	27,893	17,99	-1,15
14,602	23,178	26,902	12,439	1,540	33,717	33,11	-1,19
17,915	25,964	36,384	10,183	0,683	39,702	46,32	-1,21
21,357	27,724	39,880	8,764	0,331	44,826	53,52	-1,1

Tabela 59: Composição do Sistema (% em massa) referente à Figura 87

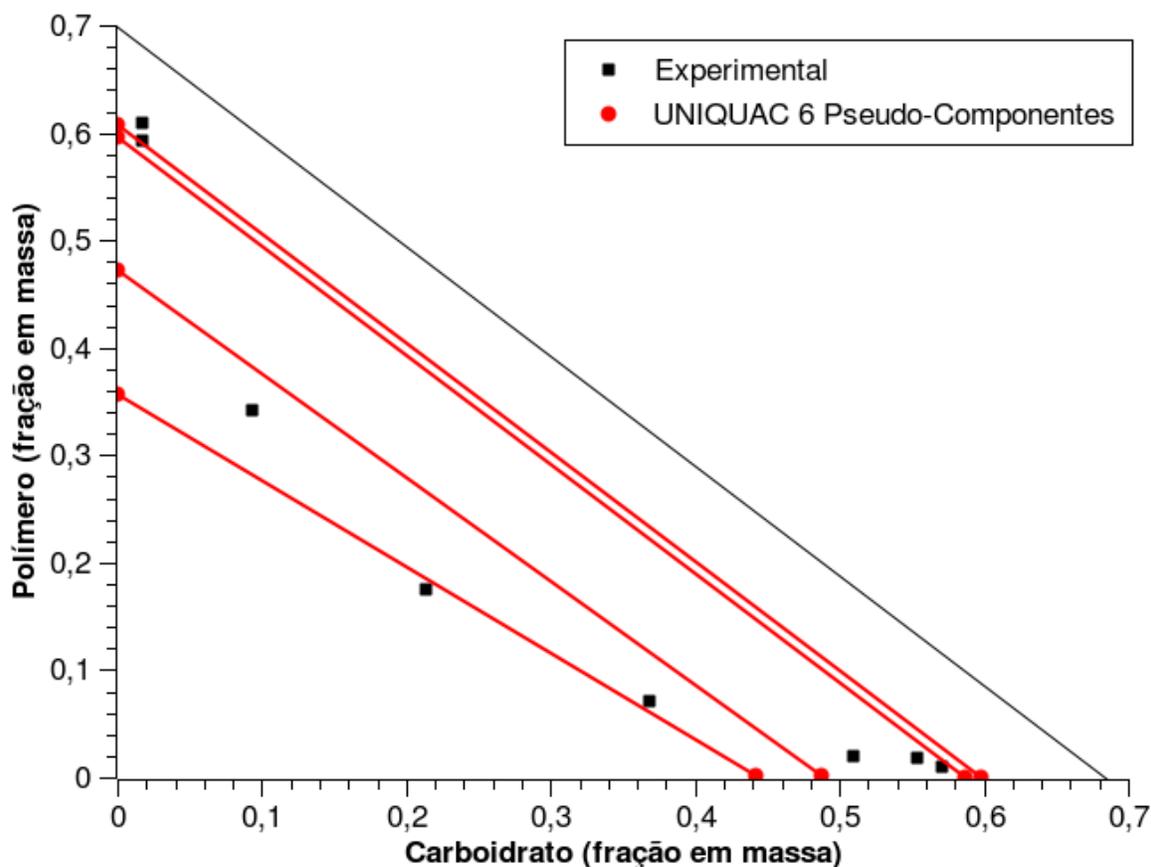


**Figura 88: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema PPG 2000 + Glicose + Água a 25 °C**

Ptos. Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
43,497	9,954	95,945	0,058	3,008	17,774	94,61	-5,25
46,723	13,375	96,119	0,101	2,488	25,457	97	-3,69
46,729	6,704	95,772	0,019	1,230	12,807	95,4	-7,39
46,888	16,663	96,317	0,117	2,922	31,791	98,62	-2,95

Tabela 60: Composição do sistema (% em massa) referente à Figura 88

PPG 400 + MD 1914 (25 °C)

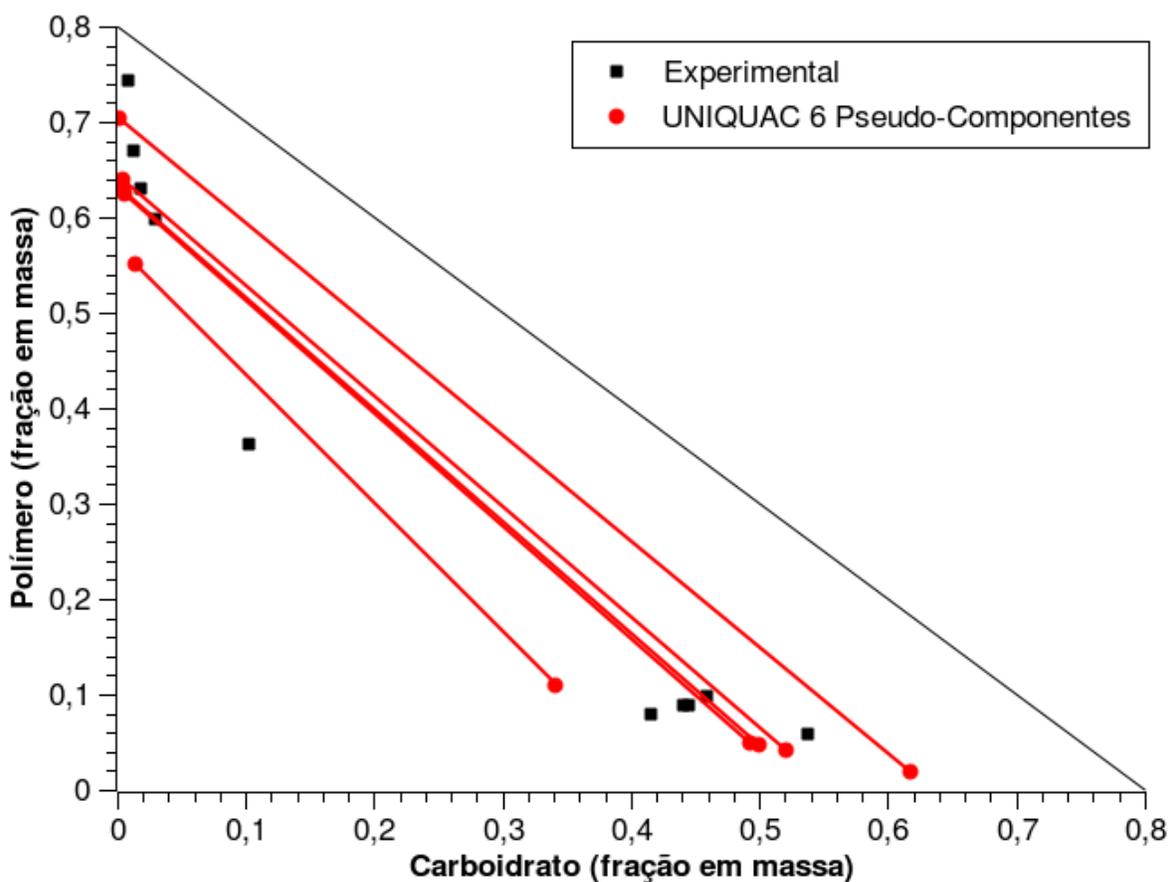


**Figura 89: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema PPG 400 + MD 1914 + Água a 25 °C**

	Ptos. Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
PPG 400 + MD 1914	14,5117	27,2905	17,5733	21,3187	9,0897	36,8054	17,66	-0,55
	22,4644	24,8022	34,1385	9,2796	0,0000	51,0303	53,93	-0,82
	36,6559	23,8329	60,8955	1,6930	0,9741	56,0880	80,93	-1,1
	38,6683	21,4485	59,3073	1,7673	2,8598	55,4039	77,87	-1,05

Tabela 48: Composição do sistema (% em massa) referente à Figura 85

PPG 400 + MD 1920 (25 °C)



**Figura 90: Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários
Sistema PPG 400 + MD 1920 + Água a 25 °C**

	Ptos. Mistura		Fase Superior		Fase Inferior		TLL	STL
	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato	Polímero	Carboidrato		
PPG 400 + MD 1920	14,5117	27,2905	17,5733	21,3187	9,0897	36,8054	17,66	-0,55
	22,4644	24,8022	34,1385	9,2796	0,0000	51,0303	53,93	-0,82
	36,6559	23,8329	60,8955	1,6930	0,9741	56,0880	80,93	-1,1
	38,6683	21,4485	59,3073	1,7673	2,8598	55,4039	77,87	-1,05

Tabela 61: Composição do sistema (% em massa) referente à Figura 90

Dedicatória

“25/02/09

Caros e Queridos

Ontem não pudemos despedir-nos de vocês, porque entendi que ficariam, e assim aceitei o convite de Paulo para ir tomar um sorvete (eu não tomei, pois não conseguia comer mais nada. Por que será?). Por outro lado, esta é uma ótima oportunidade: esta carta leva minhas saudações e minha despedida, pois há tempos que está para ir e não vai porque não cai à linha, digo, às pontas.

Pronto, e por onde começar? Talvez satisfação de tê-los como amigos, como família, como pai, mãe, irmãos, primos, avós, filhos, netos... e tudo o que já foi e ainda está por vir. Andar por esse mundo é encontrar essa família também, mas embora muitos sejam por nós, e conosco, existe em vocês algo muito especial. Algo que não sei traduzir em palavras, mas que poderia relacionar à vossa disponibilidade, amorosidade, compreensão, infinita tolerância e afetuosidade, generosidade e outros tantos adjetivos, mas não sem compartilhar de vosso sensível e, por vezes, doloroso jeito de estar no mundo, de vossa tristeza, não só a que recentemente nos toma de assalto, mas aquela que cala fundo quando as injustiças e descompassos desse mundo em que vivemos nos faz calar. Ainda que falemos. Não é o que fala, mas o que cala que não tem remédio. Mas continuamos.

Continuamos como tantas vezes vimos nossos heróis continuarem. Às vezes aparecem nos filmes, às vezes estão dentro de nossas casas, às vezes sequer tomamos conhecimento de que existem de fato e, às vezes, ainda, calçamos os sapatos e vamos visitá-los. Rimos ou choramos. Ficamos em casa

pra tirar a alma de folga, ou saímos apressados pra fazer alguma coisa da qual raramente vamos nos lembrar depois ou, simplesmente, pra tomar um vento e um bocado de sol na pele, no rosto, nos olhos. Me lembro da águia do livro do Leonardo Boff 'A Águia e a Galinha'; vale tanto lê-lo quanto conseguir algum suspiro de felicidade quando acontece desse vento ou dessa luz arejarem nossa existência. Nunca tive na vida a dor de perder alguém tão perto, um pai, uma mãe. Recentemente perdi Elias, Reiko (a mãe de minha amiga Marta que morava na vilinha). Paulo perdeu sua avó no ano passado, o avô quando tinha uns 12 anos. Senti muito, pois, de certa forma, era ele o seu pai. Perdi meus dois avôs há muitos anos. Senti muito, talvez porque fossem também minhas avós, que não puderam acompanhar-me; uma, pois como sabem, partiu antes de meu nascimento, minha chegada nesse mundo que não sei onde começa, onde termina. A outra, porque os caminhos de nossa jornada nunca foram muito próximos. Mas nada disso deve ser a mesma coisa. E, para mim, é importante dizer pra vocês o quanto eu sinto, mesmo que vocês nem precisem saber, pois já sabem; mesmo que faça doer mais um pouquinho, mas é preciso falar, de alguma forma. Não é possível conversando assim, deliberadamente, mas não gostaria que isso simplesmente calasse, nem em mim, nem em vocês. Então escrevo, talvez tenha sempre sido a minha melhor forma, ou a minha palavra mais lúcida, ou mais iluminada.

Contava ao Júnior e à Andréia das minhas lembranças: vocês em nossa casa na General Osório (a rua da ladeira) quando eu era ainda bem pequena. Lembro da mesa redonda, a toalha vermelha em cima da mesa e um almoço e café da manhã e qualquer outra refeição em verdadeira comunhão. A franca

alegria do re-encontro que sabe lá quanto tempo demorou a acontecer. Essa encontrei lá no fundo depois de revirar outras que eram mais novas: da gente na casa de vocês em Viçosa, estava lá, a mesma mesa em comunhão, só que desta vez retangular. Também de olhar as estrelas do lado de fora da janela/porta do apartamento. E de achar engraçado (em tempos mais recentes) que eu podia não lembrar do rosto do Júnior e da Raquel grandes, porque parece que nunca mais tínhamos nos encontrado, apesar de nos conhecermos desde sempre. Vejam só que, uma vez, indo ao apartamento de Bertino, qual não foi minha surpresa quando ele não era o Elias, porque as lembranças, lugares e histórias se confundiam, justamente porque existiam bem antes de mim e, como se diz, fui eu que peguei esse bonde andando. Mas, qualifico, de uns tempos para cá tive o favor de me sentar à tal janelinha para contemplar estrelas. E eu as contemplo.

Hoje antes de deitar li um livrinho dentre os 10 que tenho no 'banquinho' de cabeceira (próxima vinda irão conhecê-lo, não perdem por esperar). É um livrinho que conta a história resumida da vida de Santa Terezinha e traz orações e palavras dela própria. Li um trechinho sob o subtítulo 2ª Hora – Palavra de Santa Terezinha. Transcrevo-o, não sei bem ao certo o porquê.

'Outro dia estava eu olhando para o pavio de uma lamparina quase apagada. Uma das irmãs [ela era, segundo o livro, da Ordem das Carmelitas Descalças] chegou ao pavio a sua vela, acendeu-a e, por esta vela, foram acesas todas as velas da comunidade. Fiquei pensando... quem, na verdade, poderá se gloriar de suas obras? Assim pois, por meio da quase apagada luzinha dessa lâmpada, seria possível até incendiar o Universo. cremos, por vezes, receber as graças por intermédio de círios brilhantes, mas de onde vem a esses círios a

grande luz com que rebrilham? Talvez da oração de uma alma humilde e escondida, sem brilho aparente, sem virtude notada, reduzida a seus próprios olhos, prestes a se apagar...!.

E agora, como em outras ocasiões, me lembro de Cecília falando sobre como ela imaginava ser a eternidade, enquanto estávamos na cozinha, lavando a louça do almoço que ela já tinha levado pronto, todo especial, acomodando o dia-a-dia da nova mãe que nem sabia; ou não queria dar ouvidos ao poder de uma chupeta. Já pensaram? E Elias? Elias sempre ali, acerca, sem ocupar o meio, calado durante, mas prestes a fazer o melhor dos comentários; primeiro a testa meio franzida, na sequencia uma risada 'boa que só'.

Certamente essa risada foi portadora de grandes, por serem pequenos os milagres que causavam. E vocês sabem disso também. Mas eu não podia calar, porque ela mora em mim e nas minhas lembranças de Elias, que são mais antigas, como eu disse, do que aquilo que eu posso lembrar. Então, e desde o instante em que fechei meu olho para elevar minha prece por ele, assim que soube de sua morte, me veio a sua lembrança nítida, e eu sorri, e soube também da sua eternidade...

Não é maravilhoso? E o fardo contrapeso de tanta magnitude só pode ser uma tristeza com barulho e passo de riacho, fica ali correndo, quietinha, chorando baixinho, passando devagar e transbordando, quando a tempestade chega. Mas mansa, brilhante de dia e de noite, até em noite de lua nova. É lá que a gente lava os pés e as mãos. E se renova. E, repetindo o empréstimo que fiz de Drummond, '...e continuamos...'

Estão em minhas preces, em meus pensamentos, em meu amor e minha admiração, não só em mim mas, sem dúvida, em nome dos meus, pois sabemos,

cada um à sua maneira, o quanto somos quem somos e carregamos de vocês em nós nessa jornada curta que é a vida. Um fósforo que se acende e que... apagou? As lembranças, meus queridos, me parecem ser o estandarte da eternidade e, claro, não me parece fácil carregá-las. Mas isto é apenas um lado do mistério. O outro ainda não nos é dado conhecer. Mas uma coisa é certa: a alegria são as fitas ao vento desse estandarte. Tantas vezes triste, tantas vezes duro de carregar, mas que balança à brisa doce da comunhão, e desta, vocês já nos ensinaram muito!

Deus os abençoe, proteja e conforte, a nós e a nossa família toda, que caminha em busca de paz.

Abraço-os com muito, muito amor, e com muita, muita saudade. Um por um. Agora sim despeço-me.

Dani.”

