

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**Equilíbrio Líquido – Líquido em
Sistemas Bifásicos Aquosos Poliméricos
contendo Eletrólitos**

Autor: Eng. Rogério Augusto Gasparetto Sé
Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

CAMPINAS
2001

197134

T/ UNICAMP	
Sele	
V.	Ex.
TOMBO BC/	44911
PROC.	16-392101
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC#	R\$11,00
DATA	26/06/01
N.º CPD	

CM00158103-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sele Sé, Rogério Augusto Gasparetto
Equilíbrio líquido-líquido em sistemas bifásicos
aquosos poliméricos contendo eletrólitos / Rogério
Augusto Gasparetto Sé. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

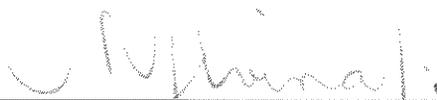
Orientador: Martín Aznar.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Polímeros. 3. Sal. 4.
Termodinâmica. I. Aznar, Martín. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

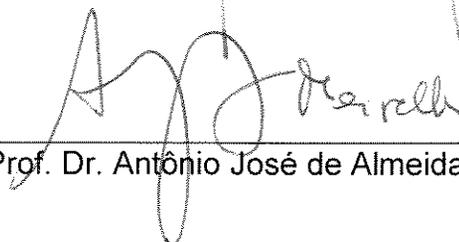
Dissertação de Mestrado defendida por Rogério Augusto Gasparetto Sé e aprovada em 19 de março de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Martin Aznar



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl



Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dr. Martin Aznar

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa, Elisandra Villela Gasparetto Sé, pelo apoio, amor e carinho, não nos momentos fáceis, mas nos momentos mais difíceis.

Agradecimentos

- Agradeço ao Professor Dr. Martin Aznar, pela orientação, mas principalmente pela confiança e ajuda demonstrada, sempre atendendo aos pedidos e fazendo muito mais do que estava a seu alcance.;
- Agradeço aos meus pais pelo amor e carinho, e também, pela oportunidade de chegar até aqui;
- Agradeço a banca examinadora Professora Dra Maria Alvina Krähenbühl e Professor Dr. Antônio José de Almeida Meirelles, pelas críticas e sugestões, que proporcionaram um melhor trabalho;
- Agradeço a todos amigos do LEF (Pedro, Geormenny, Milton, Evelyn e Fânia) pela excelente convivência e colaboração em todos os momentos;
- Agradeço aos amigos do LPT que muito me ajudaram no começo desta caminhada;
- Agradeço meu amigo Marcelo Paes (Toba), pelas discussões e apoio;
- Agradeço ao amigo Marcos Paulo (C), pela ajuda;
- Agradeço a todos da FEQ que estiveram envolvidos na realização deste trabalho;
- Agradeço principalmente a FAPESP, pelo apoio financeiro total ao projeto, sem o qual nada disso seria possível.

.....trataria de cometer mais erros.

Não tentaria ser tão perfeito,

relaxaria mais.....

....porque, se não sabem,

disso é feita a vida,

só de momentos,

não percas o agora.....

Jorge Luís Borges, "Instantes" (1985)

Sumário

RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
NOMENCLATURA	xxiii
CAPÍTULO 1	01
1 – Introdução.....	01
CAPÍTULO 2	04
2 – Fundamentos teóricos.....	04
2.a) Modelagem Termodinâmica.....	07
2.b) Composição Local: O Modelo NRTL.....	08
2.c) Contribuição de Grupo: O Modelo UNIFAC.....	10
2.d) Soluções Poliméricas.....	22
CAPÍTULO 3	25
3 – Materiais e Métodos.....	25
3.a) Reagentes e Equipamentos.....	25

3.b) Metodologia.....	27
3.c) Técnicas Analíticas.....	29
CAPÍTULO 4.....	35
4 – Resultados e Discussões.....	35
4.a) Resultados Experimentais.....	36
CAPÍTULO 5.....	50
5 – Estimativa de Parâmetros.....	50
5.a) Resultados Experimentais Correlacionados pelo Modelo... NRTL.....	52
5.b) Resultados da Literatura Correlacionados pelo Modelo..... NRTL.....	61
5.c) Resultados Experimentais e da Literatura Correlacionados.. pelo Modelo UNIFAC-FV.....	71
5.d) Novos Parâmetros Estimados.....	84
1. ELBRO-FV.....	85
2. NRTL.....	86
CAPÍTULO 6.....	87
6 – Conclusões e Sugestões.....	87
6.a) Conclusões.....	87
6.b) Sugestões.....	89
CAPÍTULO 7.....	90
7 – Referências Bibliográficas.....	90

RESUMO

A extração líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos do tipo polímero-sal tem tido uma grande importância na separação de biomoléculas. O comportamento termodinâmico destes sistemas é extremamente difícil de se modelar, devido às diferenças de tamanho entre as diversas moléculas e o polímero.

Neste trabalho, foram determinados dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo água/ polietileno-glicol 4000/ fosfato de potássio às temperaturas de 10° C, 15°C, 20° C e 30° C, bem como a correlação desses dados pelos modelos de coeficiente de atividade molecular NRTL e de contribuição de grupo UNIFAC-FV, com estimativa de novos parâmetros de interação molecular para os sistemas água/ polietileno-glicol 4000/ fosfato de potássio, água/ polietileno-glicol 4000/ sulfato de sódio, água/polietileno-glicol 8000/ sulfato de sódio, água/ polietileno-glicol 1000/ sulfato de magnésio, água/ polietileno-glicol 3350/ sulfato de magnésio e água/polietileno-glicol 2000/ carbonato de sódio, e estimativa de novos parâmetros de interação energética de grupos para os sistemas água/ polietileno-glicol 4000/ fosfato de potássio e água/ polietileno-glicol 4000/ sulfato de sódio. Os resultados obtidos com o ajuste dos parâmetros demonstraram que o modelo NRTL foi capaz de representar melhor os dados de equilíbrio dos sistemas estudados.

ABSTRACT

Liquid-liquid extraction by aqueous two-phase systems of the type polymer-salt has been increasing importance in the separation of biomolecules. The thermodynamic behavior of these systems is extremely difficult to model, due to the size differences between the smaller molecules and the polymer.

In this work, was determined experimental data of the liquid-liquid equilibrium in systems with water / polyethylene-glycol 4000 / potassium phosphate) at the temperatures of 10° C, 15°C, 20° C and 30° C, as well as, the correlation of these data for the models of coefficient of molecular activity NRTL and contribution of group UNIFAC-FV, with estimation of new parameters of molecular interaction for the systems water / polyethylene-glycol 4000/ potassium phosphate, water / polyethylene-glycol 4000/ sodium sulfate, water / polyethylene-glycol 8000/ sodium sulfate, water / polyethylene-glycol 1000/ sulfato de magnésio, water / polyethylene-glycol 3350/ sulfato de magnésio and water / polyethylene-glycol 2000/ sodium carbonates, and estimation of new parameters of energy interaction of groups for the systems water / polyethylene-glycol 4000/ potassium phosphate and water / polyethylene-glycol 4000/ sodium sulfate. The results obtained have shown that the NRTL model was able to represent well the equilibrium dates of the studied systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula de equilíbrio líquido-líquido.....	28
Figura 2: Curva de titulação obtida para a fase superior do sistema que contém 14% de PEG, 10% de Fosfato e 76% Água.....	30
Figura 3: Derivada primeira obtida para a fase superior do sistema que contém 14% de PEG, 10% de Fosfato e 76% Água.....	31
Figura 4. Dados experimentais de ELL a 10°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄	37
Figura 5. Dados experimentais de ELL a 15°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄	39
Figura 6. Dados experimentais de ELL a 20°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄	41
Figura 7. Dados experimentais de ELL a 30°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄	43
Figura 8. Dados experimentais de ELL a 10°C, 15°C, 20°C e 30°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄	44
Figura 9. Dados experimentais de ELL a 10°C, 7°C e 12°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄	46
Figura 10. Dados experimentais e de Snyder <i>et al</i> (1992).....	48
Figura 11. Dados experimentais e calculados de ELL a 10°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo NRTL.....	54
Figura 12. Dados experimentais e calculados de ELL a 15°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo NRTL.....	56
Figura 13. Dados experimentais e calculados de ELL a 20°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo NRTL.....	58
Figura 14. Dados experimentais e calculados de ELL a 30°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo NRTL.....	60
Figura 15. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG2000/MgSO ₄ pelo modelo NRTL.....	62
Figura 16. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG3350/MgSO ₄ pelo modelo NRTL.....	63
Figura 17. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG2000/Na ₂ CO ₃ pelo modelo NRTL.....	64
Figura 18. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG2000/Na ₂ CO ₃ pelo modelo NRTL.....	65
Figura 19. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG2000/Na ₂ CO ₃ pelo modelo NRTL.....	66

Figura 20. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG2000/Na ₂ CO ₃ pelo modelo NRTL.....	67
Figura 21. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG8000/Na ₂ SO ₄ pelo modelo NRTL.....	68
Figura 22. Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG4000/Na ₂ SO ₄ pelo modelo NRTL.....	69
Figura 23 Dados experimentais e calculados de Equilíbrio Líquido-Líquido de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo NRTL.....	70
Figura 24. Dados experimentais e calculados de ELL a 10°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo UNIFAC-FV.....	73
Figura 25. Dados experimentais e calculados de ELL a 15°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo UNIFAC-FV.....	75
Figura 26. Dados experimentais e calculados de ELL a 20°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo UNIFAC-FV.....	77
Figura 27. Dados experimentais e calculados de ELL a 30°C de H ₂ O/PEG4000/K ₂ HPO ₄ pelo modelo UNIFAC-FV.....	79
Figura 28: Diagrama de equilíbrio para o sistema PEG/Água/Sulfato de Sódio em coordenadas triangulares para os dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC-FV.....	81
Figura 29: Diagrama de equilíbrio na forma ternária obtido confrontando os dados experimentais com os dados obtidos computacionalmente pelo modelo UNIFAC-FV para os sistemas contendo Água/Polietileno-glicol/Fosfato de Potássio.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C.....	36
Tabela 2. Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 15°C.....	38
Tabela 3. Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 20°C.....	40
Tabela 4. Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C.....	42
Tabela 5. Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 7°C.....	45
Tabela 6. Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 12°C.....	45
Tabela 7. Dados experimentais de ELL de Água/PEG1000/Fosfato de Potássio a 25°C.....	47
Tabela 8. Dados experimentais de ELL de Água/PEG8000/Fosfato de Potássio a 25°C.....	47
Tabela 9. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C pelo modelo NRTL.....	53
Tabela 10. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 15°C pelo modelo NRTL.....	55
Tabela 11. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 20°C pelo modelo NRTL.....	57
Tabela 12. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo NRTL.....	59
Tabela 13. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG1000/Sulfato de Magnésio/Água a 25°C pelo modelo NRTL.....	61
Tabela 14. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG3350/Sulfato de Magnésio/Água a 25°C pelo modelo NRTL.....	63
Tabela 15. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 15°C pelo modelo NRTL.....	64
Tabela 16. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 25°C pelo modelo NRTL.....	65
Tabela 17. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 35°C pelo modelo NRTL.....	66

Tabela 18. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 45°C pelo modelo NRTL.....	67
Tabela 19. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG8000/Sulfato de Sódio/Água a 25°C pelo modelo NRTL.....	68
Tabela 20. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG4000/Sulfato de Sódio a 30°C pelo modelo NRTL.....	69
Tabela 21. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo NRTL.....	70
Tabela 22. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C pelo modelo UNIFAC-FV.....	72
Tabela 23. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 15°C pelo modelo UNIFAC-FV.....	74
Tabela 24. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 20°C pelo modelo UNIFAC-FV.....	76
Tabela 25. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo UNIFAC-FV.....	78
Tabela 26. Dados de frações mássicas obtidas para o sistema Água/PEG 4000/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo UNIFAC-FV.....	80
Tabela 27. Dados de frações mássicas obtidas para o sistema Água/PEG 4000/Sulfato de Sódio a 30°C pelo modelo UNIFAC-FV.....	82
Tabela 28. Parâmetros estruturais UNIFAC.....	85
Tabela 29. Parâmetros de interação energética dos grupos, UNIFAC.....	85
Tabela 30. Parâmetros energéticos de interação molecular e não-randomicidade...86	86

NOMENCLATURA

$A_{ij}; A_{ji}$	parâmetros de interação ij
a_{mn}	parâmetros de interação entre os grupos m e n;
C	concentração da espécie
C_k	componentes no conjunto de dados K
com	termo combinatorial
D	número de conjunto de dados
f	fugacidade
G_{ij}	parâmetros de energia de interação i-j
\bar{G}_i	energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução
G^E	energia livre de Gibbs molar excedente
\bar{G}_i^{id}	energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução ideal
\bar{G}_i^E	energia livre de Gibbs parcial molar excedente
i	componente
m	massa da partícula
M	peso molecular
n	número de moles
N_k	número de pontos de dados k
PEG	polietileno-glicol
Q_k	parâmetro de área de grupo
q_i	parâmetro de superfície da molécula i
res	termo residual
R_k	parâmetro de volume de grupo
r_i	parâmetro de volume da molécula i
SDFA	Sistema de duas fases aquosas
T	temperatura
U_{mn}	medida da energia de interação entre os grupos m e n
V	volume

V_f	volume livre
V_j	volume de van der Waals
V_{wk}	volume de van der Waals
w_i	fração mássica do componente i
x_i	fração molar do componente i
x_{ij}	fração molar do componente i na fase rica no componente j
X_m	fração molar do grupo m na mistura
Z	número de coordenadas

Letras gregas

$\alpha; \beta; \pi$	número de espécies químicas
$\alpha_{ij}; \alpha_{ji}$	Parâmetros relacionados com a não aleatoriedade da mistura
γ_i	coeficiente de atividade do componente i;
γ_i^{com}	coeficiente de atividade combinatorial do componente i;
γ_i^{res}	coeficiente de atividade residual do componente i;
γ_i^{c-fv}	coeficiente de atividade combinatorial-volume livre do componente i;
Γ_k	<i>coeficiente de atividade residual do grupo k</i>
$\Gamma_k^{(i)}$	coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo i
Θ_m	fração de área do grupo m
θ_i	fração de superfície da molécula i
σT_{jk}	desvio padrão da temperatura
σX_{ijk}	desvio padrão na composição da fase líquida inferior de equilíbrio
$\nu_k^{(1)}$	número de grupos do tipo k na molécula i
ϕ_i	fração de volume da molécula i
ψ_m	parâmetros de interação energética entre os grupos m e n
$I; \Pi$	fases láquidas no equilíbrio
ΔX	desvio padrão

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO

Existem poucos processos na indústria química que não envolvam etapas de separação de misturas líquidas ou recuperação de valiosos componentes de produtos de reação. A extração líquido-líquido, dentre outras, é considerada uma das mais importantes operações de separação.

Devido ao crescente desenvolvimento da área biotecnológica, a extração líquido-líquido vem ganhando destaque em processos de engenharia bioquímica, principalmente após o desenvolvimento dos chamados “sistemas de duas fases aquosas” (SDFA) para a purificação e o isolamento de macromoléculas (proteínas, antibióticos, etc.).

Na engenharia bioquímica, análises econômicas demonstram que uma parte substancial do custo total de produção de biomoléculas deve-se a gastos nos processos de purificação e isolamento de macromoléculas, podendo alcançar valores de 50% a 90% no custo final de biomolécula, necessitando de novas técnicas mais eficientes e de menor custo; é nesse contexto que a extração líquido-líquido recebeu destaque após o desenvolvimento de sistemas de duas fases aquosas. Isso deve-se ao fato da utilização de equipamentos e conhecimentos da extração líquido-líquido tradicional.

Em escala laboratorial, os processos cromatográficos são muito eficientes, e um grande esforço para diminuir as etapas envolvidas já vem sendo obtido. Porém podem, em escalas industriais, apresentar sérios problemas quanto ao fato de descontinuidade do processo, difusão significativa de proteínas e utilização de pressões elevadas no sistema.

Como consequência, a extração líquido-líquido pode integrar as etapas de coleta de células e da purificação primária, além de uma etapa intermediária cromatográfica, em um único processo extrativo. Os sistemas de duas fases aquosas podem ser obtidos com os sistemas de extração constituídos por duas fases imiscíveis, formadas pela adição em meio aquoso de dois polímeros (como polietileno-glicol/dextrana), ou de um destes com um sal (como polietileno-glicol e um sal liotrópico, podendo ser fosfatos, sulfatos, citratos). A adição de baixas concentrações de sal é freqüentemente necessária para a estabilidade da proteína. Além disso, como os sistemas são compostos de grande quantidade de água, há formação de um ambiente propício para as macromoléculas.

Outras características dos sistemas polímero/sal em relação aos sistemas polímero/polímero são as propriedades físico-químicas das fases, sendo estas de

menor viscosidade, maior diferença de densidade, baixa toxicidade e biodegradabilidade dos polímeros.

Serão apresentadas aqui as determinações de dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo água/ polietileno-glicol 4000/ fosfato de potássio às temperaturas de 10° C, 15°C, 20° C e 30° C, bem como a correlação desses dados pelos modelos de coeficiente de atividade molecular NRTL e de contribuição de grupo UNIFAC-FV. Foram estimados novos parâmetros de interação molecular NRTL para os sistemas água/ polietileno-glicol 4000/ fosfato de potássio às temperaturas de 10° C, 15° C, 20° C, e 30° C, água/ polietileno-glicol 4000/ sulfato de sódio à temperatura de 30° C, água/polietileno-glicol 8000/ sulfato de sódio à temperatura de 25° C, água/ polietileno-glicol 1000/ sulfato de magnésio a temperatura de 25° C, água/ polietileno-glicol 3350/ sulfato de magnésio à temperatura de 25° C e água/polietileno-glicol 2000/ carbonato de sódio às temperaturas de 15° C, 25° C, 35° C e 45° C, novos parâmetros de interação energética de grupos UNIFAC para os sistemas água/ polietileno-glicol 4000/ fosfato de potássio às temperaturas de 10° C, 15° C, 20° C, e 30° C e água/ polietileno-glicol 4000/ sulfato de sódio à temperatura de 30° C, sendo que todos os sistemas se encontram à pressão atmosférica. O procedimento de estimativa faz uso do método Simplex (Nelder e Mead, 1965) e do princípio da Máxima Verossimilhança (Anderson *et al.*, 1978; Niesen e Yesavage, 1989; Stragevitch e d' Ávila, 1997).

CAPÍTULO 2

2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Segundo Kula (1990), sistemas aquosos com duas fases formam-se espontaneamente quando dois compostos hidrófilos são misturados e uma certa concentração dos mesmos é excedida.

A purificação de moléculas biológicas nestes sistemas é influenciada principalmente pelas interações energéticas desfavoráveis entre as moléculas (eletrostáticas, hidrofóbicas, propriedades conformacionais e massa molecular), bem como por bioafinidade específica (Albertsson, 1986).

Em 1971 Albertsson verificou a aplicabilidade do sistema de duas fases aquosas (SDFA) para o isolamento de pigmentos, organelas celulares e purificação de inúmeros componentes biológicos.

Na separação de proteína, a pressão osmótica do sistema não precisa ser considerada. Neste caso, os sistemas compostos por um polímero e um sal são mais adequados do que os sistemas compostos por dois polímeros, já que apresentam maior seletividade e menor custo (Kula, 1990). Além disso, sistemas compostos por dois polímeros são mais dificilmente adaptados às condições industriais devido à alta viscosidade e elevado custo, sendo substituídos por sistemas do tipo polímero-sal liotrópico (Franco *et al.*, 1996). Além da menor viscosidade e custo, os sistemas do tipo polímero-sal foram introduzidos em processos de produção de biomoléculas pela maior praticidade: maior tamanho das gotas (isso garante que haverá uma menor possibilidade da formação de emulsão no momento da separação das fases), maior diferença de densidade entre as fases, utilização de separadores comerciais parcialmente adaptados.

Os SDFA são capazes de fornecer um meio adequado e não agressivo a materiais biológicos visto ser a maior parte do sistema constituído de água (Albertsson, 1986; Asenjo *et al.*, 1990).

A modelagem desse tipo de processo polímero-sal ainda é um fator que depende de muitos estudos. Alguns modelos termodinâmicos já foram estudados e desenvolvidos para se determinar o coeficiente de atividade em sistemas poliméricos, mas na sua maioria, os sistemas são compostos de dois polímeros. Para sistemas polímero-sal, poucos estudos sobre a influência do sal sobre as curvas de equilíbrio foram realizados. Muitos trabalhos nessas áreas estão sendo realizados e desenvolvidos, mas poucos ainda foram publicados.

Greve *et alli* (1991) estudaram uma forma de reciclar estes sais no processo de separação de proteína extracelulares, e observaram que este processo é técnica e economicamente viável em equipamentos contínuos. A reciclagem destes sais é importante não só economicamente, como também em função de sua carga poluidora.

Vernau e Kula (1990) desenvolveram um SDFA utilizando citratos, pois estes sais são considerados biodegradáveis, menos tóxicos e podem ser utilizados em estações de tratamento de resíduos.

Lee *et alli* (1990) estudaram o comportamento de equilíbrio em sistemas aquosos bifásicos PEG/fosfato de potássio a 4°C e pH 7 para vários pesos moleculares do polímero, e a influência do pH no sistema PEG 3400/fosfato de potássio. Concluíram que, com o aumento do peso molecular do polímero, a curva binodal se desloca para concentrações menores de PEG e fosfato de potássio. Quanto ao pH, observaram que o mesmo acontece à medida que o pH aumenta.

Porém, a falta de trabalhos que representem as forças intermoleculares eletrostáticas de longo alcance, características dos sistemas contendo sais, ainda é um grande problema para a predição de sistemas polímero-sal. Um modelo de representação dessas forças, junto com o fenômeno de hidratação dos íons, do tipo Debye-Hückel, está sendo desenvolvido no Laboratório de Equilíbrio de Fases para suprir esta deficiência. Trabalhos nesse sentido estão sendo desenvolvidos.

2.a) Modelagem Termodinâmica:

A expressão (1) representa o critério de equilíbrio de fase para um sistema de fases múltiplas que se encontram na mesma pressão e temperatura, mostrando a condição de isofugacidade, isto é, as fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (1)$$

Em geral, quando existe uma fase vapor envolvida, as fugacidades são representadas pelo coeficiente de fugacidade; já quando há uma fase líquida envolvida, a representação é feita pelo coeficiente de atividade, chamada de abordagem assimétrica ou gamma-phi ($\gamma - \phi$). É possível também utilizar a abordagem simétrica ou phi-phi ($\phi - \phi$). O uso da abordagem simétrica ou assimétrica depende dos modelos disponíveis e das condições no equilíbrio, havendo aplicações específicas. Estudando o equilíbrio entre fases condensadas, do tipo líquido-líquido ou sólido-líquido, representam-se as fugacidades por coeficientes de atividade, que, por sua vez, são calculados através de modelos de energia livre de Gibbs excedente.

Para o caso do equilíbrio líquido-líquido, em que as fugacidades são representadas pelos coeficientes de atividade, a condição de isofugacidade é dada por:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (2)$$

Vários são os modelos de energia livre de Gibbs excedente propostos com o objetivo de calcular o coeficiente de atividade. Existem modelos, como o de Margules ou de Van Laar; outros utilizam o conceito da composição local, tais como Wilson (1964) ou NRTL [Renon e Prausnitz, 1968]; outros têm como base teórica a Mecânica estatística, como UNIQUAC [Abrams e Prausnitz, 1975]; além daqueles que se utilizam do conceito da contribuição de grupos, como UNIFAC [Fredenslund *et al.*, 1975, 1977] ou ASOG [Derr e Deal, 1969; Kojima e Tochigi, 1979].

2.b) Composição Local: O Modelo NRTL

O conceito de composição local foi apresentado em 1964 por Wilson. Basicamente, o conceito de composição local estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição “bulk”, por causa das forças intermoleculares. Numa mistura binária, se a atração entre as moléculas de tipo 1 é maior que a atração entre as moléculas de 1 e 2, então a “fração molar local” de 1 em torno de uma molécula tipo 1 será maior que a fração molar global de 1 na mistura. Se, por exemplo, 1 é água e 2 é benzeno, a mistura se distancia tanto da mistura aleatória que os componentes são apenas parcialmente miscíveis a temperaturas moderadas, devido às forças preferenciais de atração entre as moléculas de água (pontes de hidrogênio), que tendem a manter estas moléculas juntas, prevenindo a mistura aleatória com as moléculas de benzeno.

Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram a equação NRTL (*non-random, two-liquid*) baseados no conceito de composição local; o modelo é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial.

Segundo Cruz e Renon (1978), o modelo NRTL apresenta as seguintes vantagens:

1. É capaz de representar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais;
2. O conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis;
3. A generalização das equações NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

O modelo para uma mistura multicomponente, e expresso em fração mássica, é dado pela equação (3):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{G_{ji} w_j}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (3)$$

na qual:

w ≡ fração mássica.

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T} \quad (4)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} * \tau_{ji}) \quad (5)$$

$$A_{ij} = A_{0ij} + A_{1ij} * T \quad ; \quad A_{ji} = A_{0ji} + A_{1ji} * T \quad (6)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij} * T \quad ; \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (7)$$

sendo G_{ij} os parâmetros da energia de interação i-j, e os parâmetros α_{ij} e α_{ji} estão relacionados com a não-aleatoriedade da mistura, quer dizer, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditado pela composição local. Quando α_{ji} é zero, a mistura é completamente aleatória, e a equação se reduz à equação de Margules de dois sufixos. A_{ij} e A_{ji} são parâmetros de interação.

2.c) Contribuição de Grupo: O Modelo UNIFAC

O conceito da contribuição de grupos foi introduzido por Langmuir (1925) e trata uma mistura como um conjunto de grupos funcionais, podendo-se determinar as propriedades da mistura somando as contribuições individuais de cada um dos grupos que a constituem. A vantagem do método é que ele permite

representar uma quantidade muito grande de misturas partindo de uma pequena quantidade de grupos. A desvantagem desse método relaciona-se à hipótese admitida, já que se considera que a presença de outros grupos na mistura não afeta a contribuição dos outros (EX: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$, o grupo oxietileno pode ser considerado como um grupo funcional ou poderia ser considerado os grupos funcionais CH_2 isoladamente). O cálculo do coeficiente de atividade através desse método é expresso por duas partes: a combinatorial, considerada uma contribuição entrópica; e outra residual, considerada como uma contribuição entálpica.

As hipóteses para o desenvolvimento dos métodos de contribuição de grupo para o cálculo de coeficientes de atividade foram estabelecidas por Wilson e Deal (1962) com base nas seguintes suposições:

- “Uma solução líquida é considerada como uma mistura dos grupos que constituem os componentes da solução”
- “A energia livre de Gibbs excedente é a soma de duas contribuições: uma combinatorial, devido essencialmente às diferenças de tamanho e forma das moléculas, e outra residual, que considera as interações energéticas entre as moléculas”, que pode ser expressa em termos do coeficiente de atividade de uma molécula em uma solução líquida como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}}$$

onde *com* denota o termo combinatorial e *res* denota o termo residual.

- “O termo residual é a soma das contribuições de cada grupo na solução menos a soma das contribuições dos grupos no estado padrão de componente puro”

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_{k=1}^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (8)$$

onde $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i , Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k , $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo i .

- “A contribuição residual de cada grupo é função apenas das concentrações dos grupos e da temperatura, e a mesma função f é usada para representar a contribuição residual no estado padrão, onde a concentração de grupo X_k é definida por:

$$\Gamma_k = f(X_1, X_2, \dots, X_g, T) \quad (9)$$

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N x_i v_{k,i}}{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^g x_i v_{l,i}} \quad (10)$$

e T é a temperatura”.

Utilizando as suposições acima, foram desenvolvidos vários métodos de predição de coeficiente de atividade.

O método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group activity coefficient) idealizado a partir de trabalhos de Fredenslund *et al.*, 1975, 1977, tem como idéia básica fazer a combinação do conceito da solução por grupos para a parte residual com o modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) [Abrams e Prausnitz, 1975] para a parte combinatorial, havendo uma correção do tipo Staverman-Guggenheim [Guggenheim, 1952] na forma original de Flory-Huggins. O modelo, como anotado, representa o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (11)$$

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (12)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (13)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (14)$$

$$\ell_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (15)$$

onde z é o número de coordenação, geralmente adotado como igual a 10, ϕ_i e θ_i são, respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula i , os parâmetros r_i e q_i são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (16)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (17)$$

que, por sua vez, são calculados a partir da área superficial e volume dos grupos de van der Waals, dados por Bondi (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (18)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (19)$$

Os fatores de normalização 15.17 e 2.5×10^9 foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e à área superficial externa de uma unidade CH_2 em polietileno.

A parte residual é dada pelo conceito de solução por grupos:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (20)$$

com os coeficientes de atividade residuais dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (21)$$

onde Θ_m é a fração de área do grupo m, calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (22)$$

com X_m sendo a fração molar do grupo m na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (23)$$

e onde Ψ_{mn} são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n, dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (24)$$

onde U_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n.

O modelo UNIFAC, apesar de ser muito utilizado em diversas aplicações, apresenta algumas limitações no seu uso, limitações estas de alguma maneira inerentes ao modelo, e que têm provocado diversas modificações. Algumas destas limitações são:

- Por causa da contribuição de grupo, UNIFAC é incapaz de distinguir entre alguns tipos de isômeros.
- A abordagem assimétrica limita o uso de UNIFAC a aplicações abaixo da faixa 10-15 atm de pressão.
- O intervalo de temperatura está limitado dentro da faixa aproximada 275-425 K.
- Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos.
- Efeitos de proximidade não são levados em conta.

- Os parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido são diferentes dos parâmetros para o equilíbrio líquido-vapor.
- Polímeros não estão incluídos.
- Eletrólitos não estão incluídos.

Algumas destas limitações podem ser superadas. A insensibilidade entre alguns tipos de isômeros pode ser eliminada através de uma escolha criteriosa dos grupos usados para representar as moléculas, como apontado por Wu e Sandler (1991). O fato de os parâmetro para o equilíbrio líquido-líquido serem diferentes daqueles para o equilíbrio líquido-vapor parece não ter uma solução teórica no momento. Uma solução encontrada é usar simultaneamente dados de ambos os equilíbrios para determinar os parâmetros, como propõem Gmehling e colaboradores [Gmehling e Weidlich, 1986; Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling *et al.*, 1993] no seu modelo UNIFAC modificado. As limitações em relação à pressão e à temperatura podem ser superadas se o modelo UNIFAC for utilizado com equações de estado, que trazem embutidas dependências com pressão e temperatura.

As outras limitações podem ser superadas modificando partes do UNIFAC original. De acordo com Santos (1999), Fredenslund (1985) e Fredenslund e Rasmussen (1986) planejaram uma unificação do modelo UNIFAC para o cálculo de coeficientes de atividade em quaisquer sistemas, contendo quaisquer componentes, não-condensáveis, polímeros ou sais. No entanto, esta unificação não se verificou, criando-se no seu lugar uma série de modelos satélites, em muitos casos derivados do UNIFAC, para cada uma destas aplicações específicas.

Estes modelos são chamados de satélites, já que o UNIFAC pode ser visto como um modelo central, em torno do qual gravitam estes modelos específicos.

Parâmetros de interação de grupo a_{mn} para uma grande quantidade de grupos têm sido sistematicamente reportados por vários autores, como Zarkarian *et al.* (1983), Herskowitz e Gottlieb (1981), Gmehling *et al.* (1982), Macedo *et al.* (1983), Tiegs *et al.* (1987) Hansen *et al.* (1991). A aplicação de UNIFAC a sistemas contendo sais tem sido feita por Kikic *et al.* (1991) e Dahl e Macedo (1992). A diferença entre as duas abordagens é que Kikic e colaboradores consideraram um sal como composto de dois grupos, cátion e ânion, enquanto Dahl e Macedo consideraram um sal como sendo um grupo funcional diferenciado. Recentemente, Aznar (1996) utilizou a abordagem de Dahl e Macedo para representar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários contendo sais. No entanto, neste trabalho a abordagem de Kikic e colaboradores é utilizada.

Fredenslund e Rasmussen (1985) apresentaram uma modificação do UNIFAC, chamada de SUPERFAC, onde vários aspectos do modelo original são alterados. A parte combinatorial foi modificada de acordo com uma sugestão de Kikic *et al.* (1980) e os fenômenos de associação e solvatação foram considerados de acordo com uma sugestão de Skjold-Jorgensen (1982). Assim, foram introduzidos parâmetros de interação dependentes da concentração, ao mesmo tempo em que os parâmetros de interação de grupo do modelo UNIFAC original foram considerados dependentes da temperatura.

O modelo SUPERFAC conseguiu correlacionar simultaneamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, bem como dados experimentais de entalpia de excesso de misturas do tipo álcool/alcano. Foram feitos esforços para

transformar SUPERFAC numa ferramenta preditiva, mas vários problemas impediram a extensão do modelo. Alguns desses problemas são:

- Os parâmetros de associação não podem ser preditos por contribuição de grupo, pois dependem do sistema.
- Os parâmetros de solvatação produzem um comportamento errático na predição do equilíbrio de fases de misturas multicomponentes, fato atribuído à natureza empírica das dependências admitidas com a temperatura.
- A correção de Staverman-Guggenheim no termo combinatorial do SUPERFAC conduz a coeficientes de atividade combinatoriais maiores que a unidade, produzindo previsões erráticas no equilíbrio de fases multicomponente.

Outra importante modificação do UNIFAC foi desenvolvida separadamente por Gmehling e Weidlich (1986) e Larsen et al. (1987), que apresentaram modelos bastante similares, conhecidos como UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby, respectivamente. Estes modelos apresentaram modificações nos dois termos, combinatorial e residual, seguindo também a sugestão de Kikic *et al.* (1980). De acordo com estes autores, o efeito da correção de Staverman-Guggenheim sobre a expressão original de Flory-Huggins é pequeno e pode ser desprezado. Fredenslund e Rasmussen (1985) também encontraram inconsistências no uso da correção de Staverman-Guggenheim no seu modelo SUPERFAC. Como consequência disso, a correção de Staverman-Guggenheim foi retirada nas duas versões do UNIFAC. Por outro lado, a parte residual continuou inalterada em ambos os modelos, exceto pelos parâmetros de interação entre os grupos, que foram considerados dependentes da temperatura, como fora proposto originalmente por Skjold-Jorgensen *et al.* (1980).

O modelo de Dortmund [Gmehling e Weidlich, 1986; Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling *et al.*, 1993] é um pouco mais complicado e é preciso redefinir os parâmetros moleculares; o modelo de Lyngby [Larsen *et al.*, 1987] é um pouco mais simples e utiliza os mesmos parâmetros moleculares que o UNIFAC original. Fredenslund (1989) concluiu que estes modelos modificados do UNIFAC não oferecem um avanço muito grande em relação ao modelo original para previsões do equilíbrio líquido-vapor. No entanto, graças à dependência com a temperatura dos parâmetros de interação entre grupos, a previsão de entalpias excedentes é grandemente melhorada. Tochigi *et al.* (1986) compararam o UNIFAC original, o modelo de Lyngby e a equação de estado por contribuição de grupo (GC-EOS) de Skjold-Jorgensen (1984, 1988), para a previsão do equilíbrio líquido-líquido-vapor, concluindo que o modelo de Lyngby fornece melhores previsões para os sistemas testados.

Gmehling *et al.* (1990a, b) compararam os modelos de Lyngby e Dortmund, apresentando resultados favoráveis ao segundo. Estes autores

determinaram parâmetros de interação entre grupos, dependentes da temperatura, para 45 grupos. No entanto, é importante assinalar que os parâmetros de grupo no modelo de Dortmund não são calculados a partir do volume e área de grupo dados por Bondi (1968), como no UNIFAC original, no modelo de Lyngby e no ASOG, mas são tratados como parâmetros ajustáveis.

Para modificar a parte combinatorial, a base é a sugestão de Kikic *et al.* (1980) no sentido de que a correção de Staverman-Guggenheim sobre o termo original de Flory-Huggins é muito pequena e pode, na maioria dos casos, ser desprezada. Como consequência, esta correção foi retirada das principais modificações feitas a UNIFAC. Dentre estas modificações, a proposta por Gmehling e colaboradores [Gmehling e Weidlich, 1986; Weidlich e Gmehling,

1987; Gmehling *et al.*, 1993], conhecida como o modelo UNIFAC-Dortmund, é uma das mais promissoras. Neste modelo, a parte combinatorial do UNIFAC original é substituída por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = 1 - \frac{w_i'}{x_i} + \ln \frac{w_i'}{x_i} - 5q_i \left(1 - \frac{w_i}{\theta_i} + \ln \frac{w_i}{\theta_i} \right) \quad (25)$$

com:

$$w_i' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (26)$$

$$w_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (27)$$

onde o resto das quantidades é definida da mesma maneira que no UNIFAC original. Desta maneira, a correção do tipo Staverman-Guggenheim é empiricamente retirada do modelo. É importante ressaltar que, no UNIFAC-Dortmund, as quantidades R_k e Q_k não são mais calculadas a partir do volume e área superficial de van der Waals, como proposto por Bondi (1968), mas são parâmetros ajustáveis adicionais do modelo.

A parte residual continua sendo dada pela solução por grupos, da mesma maneira que no UNIFAC original, mas agora os parâmetros de interação de grupo são considerados dependentes da temperatura, segundo:

$$a_{mn}(T) = a_{mn}^{(0)} + a_{mn}^{(1)}T + a_{mn}^{(2)}T^2 \quad (28)$$

São estes parâmetros $a_{mn}^{(0)}$, $a_{mn}^{(1)}$ e $a_{mn}^{(2)}$ que devem ser estimados a partir de dados experimentais do equilíbrio de fases. Grmehling *et al.* (1993) apresentaram uma matriz de parâmetros para 45 grupos principais, ajustados usando dados do equilíbrio líquido-vapor, entalpias excedentes, coeficientes de atividade a diluição infinita e equilíbrio líquido-líquido. Desta maneira, os mesmos parâmetros poderão ser usados para representar cada um desses tipos de dados.

2.d) Soluções Poliméricas

Sabe-se que métodos para o cálculo de coeficiente de atividade para sistemas binários com misturas complexas, particularmente poliméricas, são de difícil aplicabilidade. Vários métodos foram propostos para descrever o comportamento encontrado nessas misturas, porém como a parte combinatorial não é idêntica às dos métodos clássicos, há necessidade da adição de um novo termo de volume livre à equação do coeficiente de atividade que tenta minimizar os erros encontrados quando se aplicam os métodos clássicos. Poucos métodos apresentam a adição do volume livre ao cálculo do coeficiente de atividade. Há também uma quantidade limitada de dados experimentais na literatura sobre sistemas binários contendo polímeros. Isso dificulta a escolha de um método que melhor representa o coeficiente de atividade da mistura. Alguns parâmetros de interação de grupo a_{mn} , bem como parâmetros de volume e área superficial R_k e Q_k ainda não se encontram disponíveis para sistemas contendo polímero-sal. Neste trabalho, uma das atividades a ser empreendida será a programação de um modelo

capaz de prever o comportamento de um sistema polímero-sal e estimar os parâmetros de interação de seus subgrupos.

Com os parâmetros de interação energética dos grupos, é possível fazer a predição do equilíbrio líquido-líquido e comparações entre dados experimentais e calculados através do desvio médio entre as composições das duas fases. Esses desvios são dados por:

$$\Delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{exp}}^I - x_{\text{calc}}^I)^2 + (x_{\text{exp}}^{II} - x_{\text{calc}}^{II})^2}{2N_k C_k}} \quad (29)$$

No modelo NRTL são utilizadas suas expressões originais.

Já no modelo de volume livre, a parte combinatorial do UNIFAC original é substituída por uma parte combinatorial adicionada a uma parte de volume livre chamada contribuição combinatorial-volume-livre, Elbro-FV (Elbro, 1990):

$$\ln \gamma_i^{c-fv} = 1 - \frac{\phi^{fv}}{x_i} + \ln \frac{\phi^{fv}}{x_i} \quad (30)$$

com:

$$\phi^{fv} = \frac{x_i V_{fi}}{\sum_j x_j V_{fj}} \quad (31)$$

V_f é normalmente definido como o volume disponível no centro da massa de uma molécula simples quando esta se move pelo sistema no momento em que todas as posições das outras moléculas permanecem fixadas. A melhor expressão matemática conhecida para definir o volume livre foi proposta por Bondi (1968):

$$V_f = V - V_j \quad (32)$$

onde V é o volume real (do sistema ou do componente i) e V_j é conhecido como o centro duro, excluído ou rejeitado ou volume de empacotamento fechado, geralmente significando o volume que é inacessível para o centro da massa de uma molécula devido ao volume não-zero de uma molécula no sistema. Isto é, de fato, o valor mínimo que o líquido poderia ocupar se suas moléculas ficarem firmemente empacotadas em contato umas com as outras. Neste caso, a expressão proposta para V_j é o volume de van der Waals, que é dado por van Krevelen *et al* (1990):

$$V_j(T) = V_w [1,30 - 0,45 \times 10^{-3} T] \quad (33)$$

$$V_w = 15,17 R_k \quad (34)$$

CAPÍTULO 3

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.a) Reagentes e Equipamentos.

O sistema estudado é composto por Polietileno-glicol 4000/Fosfato de Potássio/Água; os reagentes necessários aparecem na listagem a seguir.

- Polietileno Glicol (PEG 4000) P.A. Merck
- Fosfato de Potássio dibásico trihidratado P.A. Merck

- Hidróxido de Potássio em pastilhas P.A. Merck
- Ácido clorídrico fumegante (37%) P.A. Merck
- Água destilada e deionizada

E os equipamentos necessários para a realização dos experimentos são:

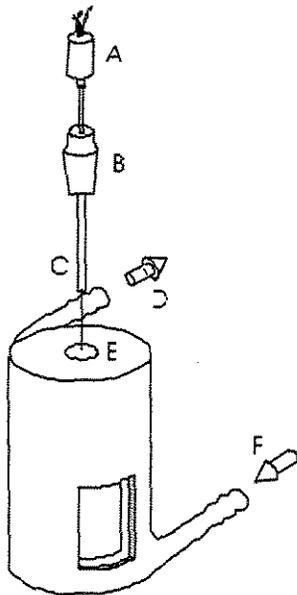
- Agitador magnético, TECNAL, modelo TE-085
- Balança analítica, OHAUS, modelo MB 200
- Banho termostático, TECNAL, modelo TE-184
- Célula de equilíbrio líquido-líquido
- Dessecador
- Bomba a vácuo, QUIMIS, modelo Q-355B
- Estufa de secagem e esterilização, OLIDEF CZ, modelo 04
- Mufla, QUIMIS, Q-318D

- Medidor de pH modelo NT pH 2 com eletrodo combinado de vidro, QUIMIS, Q-400A.

3.b) Metodologia

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo água/polietileno-glicol/sal são coletados com ajuda de células de equilíbrio líquido-líquido isotérmico à pressão atmosférica. Amostras de ambas as fases em equilíbrio são retiradas a intervalos regulares e analisadas.

A célula de equilíbrio líquido-líquido, projetada e desenvolvida por Stragevitch (1997), sendo construída em vidro pirex permite que a temperatura seja mantida constante, pois um banho termostático faz com que um fluido termostático circule pela jaqueta da célula. Essa célula foi parcialmente adaptada no que se refere à retirada de amostras. Um esquema é dado na figura 1:



- A: Termômetro de resistência
- B: Vedação
- C: Sonda
- D: Saída do fluido termostático
- E: Retirada de amostra
- F: Entrada do fluido termostático

Figura 1: Célula de equilíbrio líquido-líquido.

Com base em quantidades pré-determinadas, são pesadas quantidades de cada componente do sistema (polietileno-glicol/fosfato de potássio/água) em balança analítica e introduzidas no interior da célula que está conectada ao banho termostático.

Faz-se a agitação da mistura com agitador magnético por 3 horas até completar a solubilização. Em seguida, deixa-se o sistema em repouso por 24 horas para que haja a completa separação de fases.

A separação de fases ocorre em dois estágios: o primeiro é rápido e acontece logo após o término da agitação; o segundo é mais lento e ocorre quando as gotas residuais de uma fase, ainda dispersas na outra fase, coalescem. O sistema atinge o equilíbrio quando as duas fases formadas estão límpidas e transparentes,

com uma interface bem definida; neste momento as concentrações não variam mais a uma temperatura constante.

Alcançado o equilíbrio, retiram-se amostras da fase superior com o auxílio de pipetas para a análise e da inferior com auxílio de agulha e seringa. O pH final do sistema é medido posteriormente nas amostras que foram retiradas para análise.

3.c) Técnicas Analíticas

Em sistemas aquosos bifásicos, geralmente se determina a concentração apenas de dois dos componentes, obtendo a concentração do terceiro por diferença. Neste caso, a água é determinada por gravimetria (peso seco), o sal é determinado por titulação potenciométrica e o polímero por diferença.

De acordo com Greve e Kula (1991), a concentração de um fosfato pode ser determinada por titulação potenciométrica com hidróxido de potássio, desde que todos os ânions fosfato sejam transformados em ácido fosfórico. Isto é possível adicionando à amostra correspondente uma quantidade de solução 10% de ácido clorídrico, até $\text{pH} \cong 2$. Desta maneira pode-se garantir a transformação dos íons fosfato em ácido fosfórico.

Em um béquer de 100 ml, são pesados de 1 a 1,5 g da amostra retirada da célula e se completará com aproximadamente 20 g de água destilada. É medido o pH da solução. Em seguida, é adicionada uma solução 10% de ácido clorídrico, até

pH próximo de 2, para garantir que todos os íons fosfato existentes na solução sejam transformados em ácido fosfórico, segundo a equação:



A titulação ocorre com uma solução de hidróxido de potássio 0,1M. O ácido fosfórico é um ácido triprótico, que possui apenas dois átomos de hidrogênio ionizáveis, um a pH próximo de 4 e o outro a pH próximo de 9. Com os dados obtidos na titulação é possível construir a curva de titulação pH *versus* volume de KOH, e determinar o volume real titulado, que é obtido pela diferença de volume dos dois pontos de inflexão da curva, como na Figura 2.

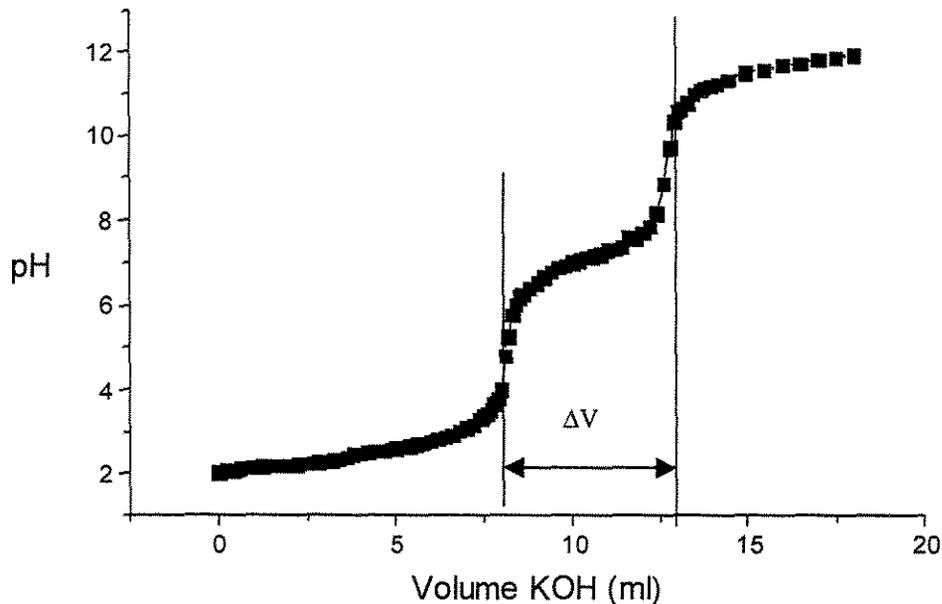


Figura 2: Curva de titulação obtida para a fase superior do sistema que contém 14% de PEG, 10% de Fosfato e 76% Água

Devido ao excesso de HCl presente na titulação, o volume real utilizado na titulação é obtido entre os pontos de inflexão da curva (ΔV). Estes pontos podem ser melhor observados fazendo-se um gráfico da derivada primeira em relação ao volume, como mostrado na Figura 3.

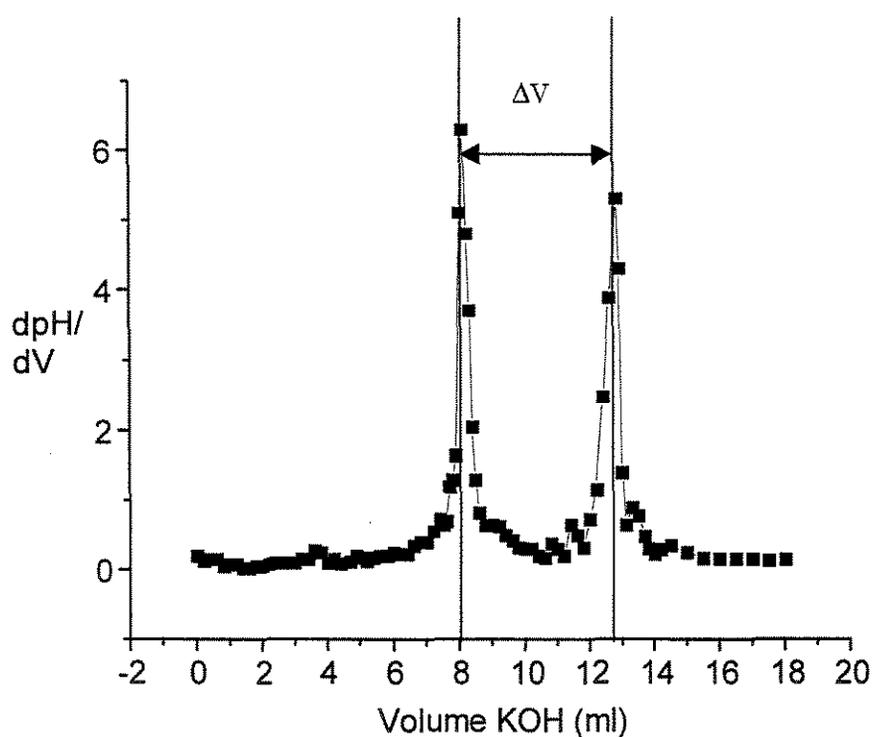


Figura 3: Derivada primeira obtida para a fase superior do sistema que contém 14% de PEG, 10% de Fosfato e 76% Água

Utilizando as equações de Greve (1991), transforma-se este volume em concentração de fosfatos, dependendo do pH inicial da amostra.

$$V_{KOH} \cdot N_{KOH} = n_{mol} \cdot PO_4^{-3} \quad (36)$$

$$n_{mol} \cdot PO_4^{-3} = MPO_4^{-3} \quad (37)$$

para pH = 6:

$$M_{totl} = 140,8451 \cdot MPO_4^{-3} \quad (38)$$

para pH = 7

$$M_{totl} = 158,7302 \cdot MPO_4^{-3} \quad (39)$$

para pH = 9 (utilizado neste caso)

$$M_{totl} = 175,4386 \cdot MPO_4^{-3} \quad (40)$$

$$\%C_{SAL} = \frac{M_{total}}{M_{amostra}} \cdot 100 \quad (41)$$

O mesmo procedimento é realizado em duplicata para as amostras das fases superior e inferior, para garantia da reprodutibilidade.

A concentração de água é determinada por gravimetria, submetendo as amostras à evaporação a temperaturas baixas (~60°C) para evitar a evaporação do

polímero. Desta maneira a amostra dessecada conterá apenas o polímero e o sal, sendo determinada a concentração de água pela diferença de peso.

No caso de soluções poliméricas, a redução do teor de umidade aumenta a viscosidade, formando uma película na superfície da amostra, que impossibilita a saída da água ainda presente. Este problema pode ser resolvido adicionando à amostra microesferas de vidro.

As placas e as microesferas devem ser previamente secas e em seguida pesadas. A massa desse conjunto é chamada de M_{vidraria} .

Faz-se a pesagem das amostras contidas em placas de vidro juntamente com as microesferas; a esse conjunto chama-se de massa úmida ($M_{\text{úmida}}$). Procedese da mesma forma para todas as outras amostras, sendo que todas as análises devem ser feitas em duplicata. Ao final dessa pesagem colocam-se as placas que contêm as amostras na estufa a aproximadamente 60°C.

Após um tempo de aproximadamente duas horas, as amostras devem ser retiradas da estufa e colocadas em um dessecador por quarenta e cinco minutos. Após esse período as amostras são pesadas novamente; a esse conjunto chama-se de massa seca (M_{seca}). Deve-se repetir este procedimento de colocar a amostra no dessecador até que o peso permaneça constante (não varie pelo menos até a terceira casa decimal). Com estes valores pode-se calcular a concentração de água, segundo:

$$\%H_2O = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{amostra}}} \cdot 100 \quad (42)$$

em que:

$$M_{amostra} = M_{úmida} - M_{vidraria} \quad (43)$$

A concentração do polímero é determinada por diferença, isto é, soma-se a porcentagem das concentrações de fosfato e de água e subtrai-se de 100%.

$$\%PEG = 100 - (\%C_{SAL} + \%H_2O) \quad (44)$$

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e Discussões.

Neste capítulo são apresentados resultados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água/PEG 4000/sal, às temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C e 30°C à pressão atmosférica, sendo que o sal em estudo foi o fosfato de potássio.

É apresentada também a correlação destes dados através do modelo de coeficiente de atividade NRTL, para os quais novos parâmetros de interação entre as moléculas foram estimados.

4.a) Resultados Experimentais

Os dados a seguir foram obtidos experimentalmente para este trabalho sendo referentes ao sistema água/PEG/fosfato de potássio a 10°C, 15°C, 20°C e 30°C respectivamente.

Tabela 1. Dados experimentais de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
8,0850	12,710	79,205	14,06	3,87	14,06	3,87	82,07	82,07
9,9500	12,220	77,830	17,12	2,96	17,12	2,96	79,92	79,92
10,670	12,195	77,135	18,37	2,86	18,37	2,86	78,77	78,77
11,705	12,150	76,145	20,17	2,71	20,17	2,71	77,12	77,12
11,980	12,135	75,885	20,65	2,67	20,65	2,67	76,68	76,68
12,155	12,135	75,710	20,95	2,65	20,95	2,65	76,40	76,40
12,395	12,125	75,480	21,37	2,62	21,37	2,62	76,01	76,01
12,420	12,125	75,455	21,41	2,62	21,41	2,62	75,97	75,97
12,670	12,115	75,215	21,85	2,58	21,85	2,58	75,57	75,57
12,700	12,115	75,185	21,90	2,58	21,90	2,58	75,52	75,52
13,545	12,585	73,870	23,37	3,47	23,37	3,47	73,16	73,16
13,570	12,080	74,350	23,41	2,46	23,41	2,46	74,13	74,13
14,100	12,070	73,830	24,33	2,40	24,33	2,40	73,27	73,27
15,075	12,035	72,890	26,03	2,27	26,03	2,27	71,70	71,70
17,460	11,965	70,575	30,17	1,98	30,17	1,98	67,85	67,85
17,905	11,810	70,285	31,22	1,56	31,22	1,56	67,22	67,22
18,405	11,950	69,645	31,81	1,88	31,81	1,88	66,31	66,31
21,730	11,890	66,380	37,58	1,52	37,58	1,52	60,90	60,90
22,200	11,880	65,920	38,40	1,47	38,40	1,47	60,13	60,13
24,335	11,865	63,800	42,09	1,27	42,09	1,27	56,64	56,64
25,090	11,860	63,050	43,39	1,20	43,39	1,20	55,41	55,41
28,180	11,860	59,960	48,69	0,94	48,69	0,94	50,37	50,37
28,335	11,900	59,765	48,96	1,00	48,96	1,00	50,04	50,04
28,500	11,810	59,690	49,53	0,84	49,53	0,84	49,63	49,63
30,400	11,880	57,720	52,48	0,77	52,48	0,77	46,75	46,75
33,035	12,120	54,845	56,99	1,00	56,99	1,00	42,01	42,01
36,780	12,050	51,170	63,16	0,39	63,16	0,39	36,45	36,45
40,385	12,235	47,380	69,00	0,24	69,00	0,24	30,76	30,76
43,245	12,810	43,945	73,98	0,13	73,98	0,13	25,89	25,89
35,625	12,010	52,365	61,25	0,45	61,25	0,45	38,30	38,30

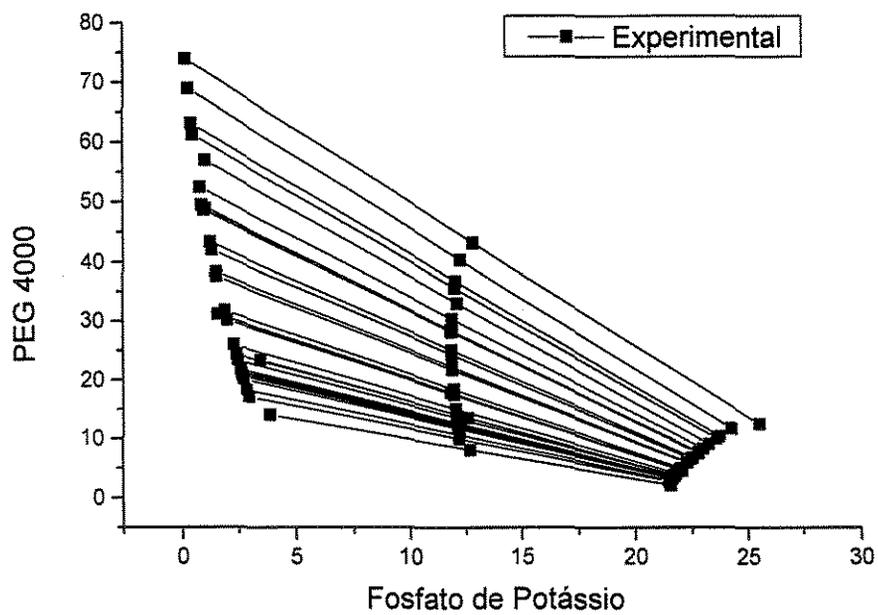
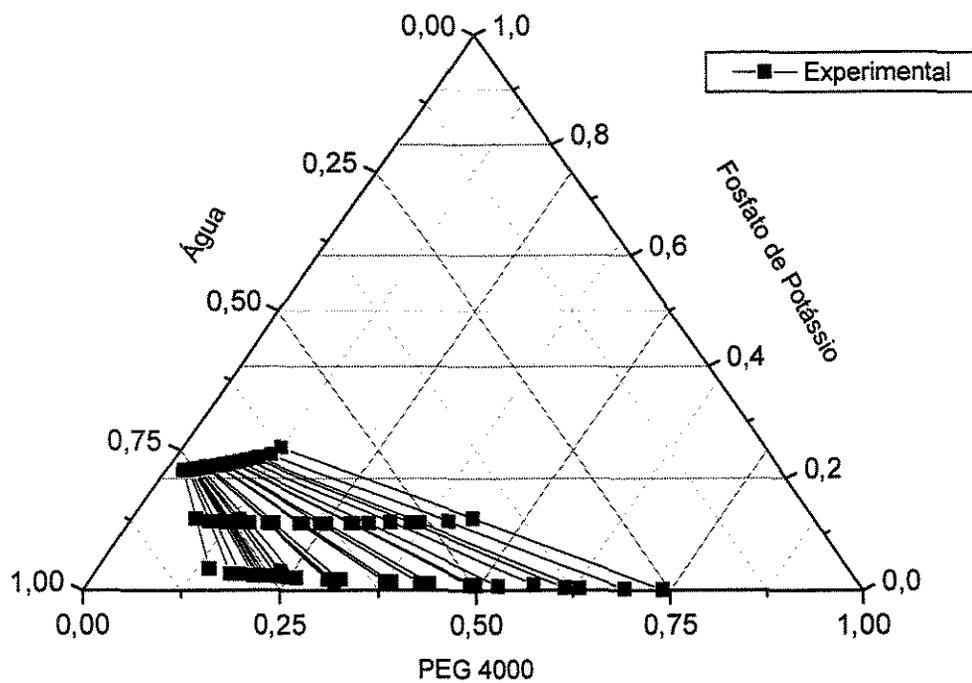


Figura 4. Dados experimentais de ELL a 10°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄

Tabela 2. Dados experimentais de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 15°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
9,035	9,5900	81,375	17,24	4,00	78,76	0,83	15,18	83,99
9,675	9,8250	80,500	18,87	3,87	77,26	0,48	15,78	83,74
10,570	10,255	79,175	20,68	3,59	75,73	0,46	16,92	82,62
12,535	10,585	76,880	24,41	3,22	72,37	0,66	17,95	81,39
12,670	10,630	76,700	24,69	3,20	72,11	0,65	18,06	81,29
12,870	10,685	76,445	25,09	3,16	71,75	0,65	18,21	81,14
13,755	10,950	75,295	26,88	3,01	70,11	0,63	18,89	80,48
13,920	11,000	75,080	27,21	2,99	69,80	0,63	19,01	80,36
14,270	11,110	74,620	27,92	2,94	69,14	0,62	19,28	80,10
15,425	11,475	73,100	30,24	2,78	66,98	0,61	20,17	79,22
17,950	12,155	69,895	35,30	2,12	62,58	0,60	22,19	77,21
19,120	12,665	68,215	37,78	2,02	60,20	0,46	23,31	76,23
19,570	13,250	67,180	38,65	2,45	58,90	0,49	24,05	75,46
20,800	13,675	65,525	41,08	2,24	56,68	0,52	25,11	74,37
20,980	13,265	65,755	41,28	2,27	56,45	0,68	24,26	75,06
24,700	15,020	60,280	48,41	2,11	49,48	0,99	27,93	71,08

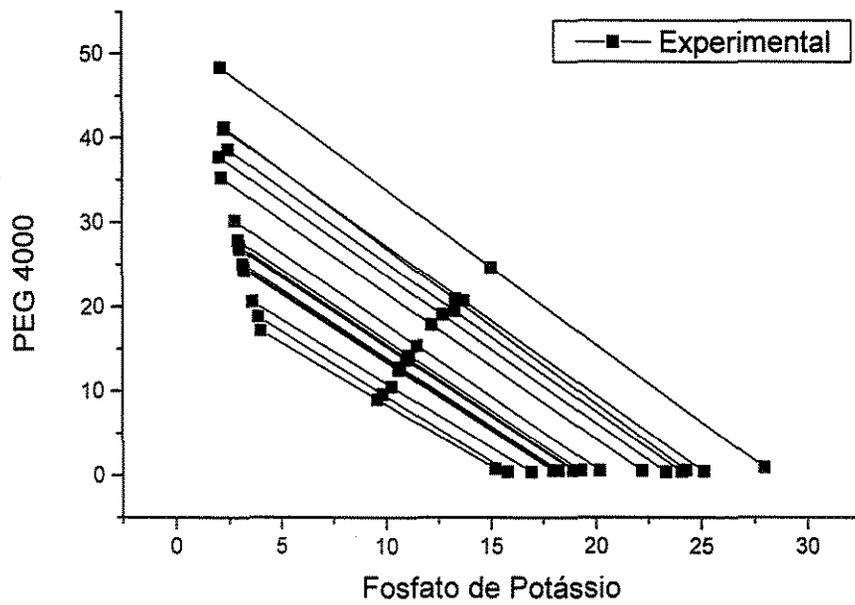
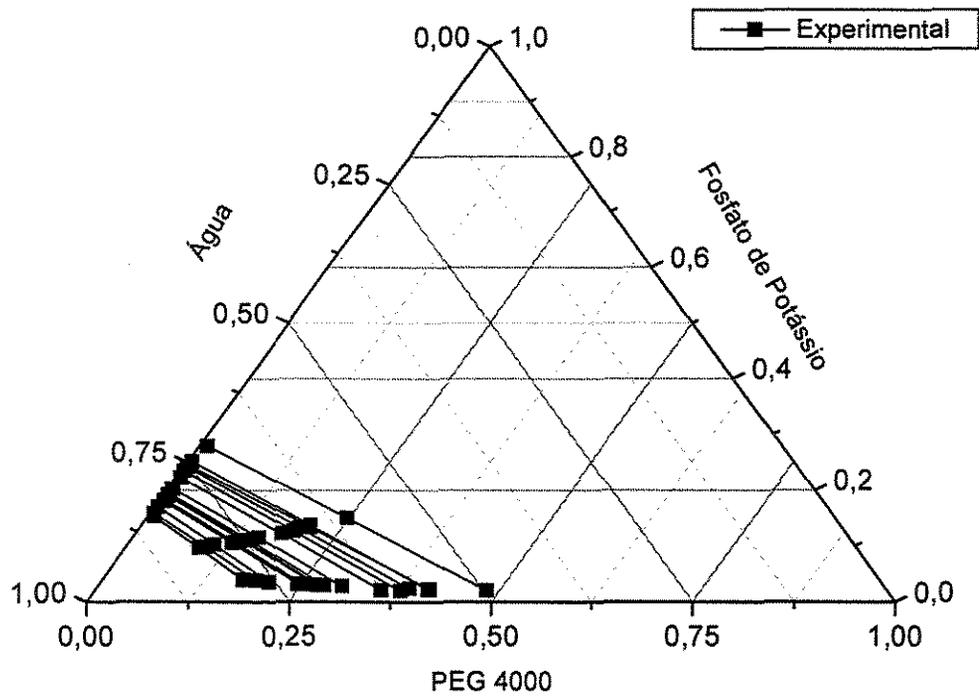


Figura 5. Dados experimentais de ELL a 15°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄

Tabela 3. Dados experimentais de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 20°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
9,340	9,250	81,410	18,55	3,70	77,75	0,13	14,80	85,07
9,550	9,825	80,625	18,87	3,87	77,26	0,23	15,78	83,99
10,405	10,255	79,340	20,68	3,59	75,73	0,13	16,92	82,95
10,895	10,510	78,595	21,69	3,44	74,87	0,10	17,58	82,32
11,725	10,970	77,305	23,39	3,22	73,39	0,06	18,72	81,22
11,830	11,030	77,140	23,60	3,20	73,20	0,06	18,86	81,08
11,975	11,115	76,910	23,90	3,16	72,94	0,05	19,07	80,88
12,550	12,270	75,180	25,02	2,98	72,00	0,08	21,56	78,36
12,900	11,615	75,485	25,30	2,86	71,84	0,50	20,37	79,13
12,815	11,505	75,850	25,60	3,01	71,73	0,03	20,00	79,97
13,035	11,735	75,230	26,04	2,93	71,03	0,03	20,54	79,43
13,440	12,190	74,370	26,85	3,03	70,12	0,03	21,35	78,62
13,860	12,260	73,850	27,70	2,76	69,48	0,02	21,76	78,22
15,680	13,365	70,955	31,28	2,47	66,25	0,08	24,26	75,66
16,095	14,300	69,605	31,78	2,45	65,77	0,41	26,15	73,44
16,130	13,655	70,215	32,16	2,41	65,43	0,10	24,90	75,00
17,205	14,575	68,220	33,94	2,64	63,42	0,47	26,51	73,02
17,600	14,590	67,810	35,01	2,24	62,75	0,19	26,94	72,87
18,640	15,400	65,960	36,62	2,51	60,87	0,66	28,29	71,05
18,520	15,260	66,220	37,03	2,14	60,83	0,01	28,38	71,61
20,220	16,280	63,500	39,45	2,39	58,16	0,99	30,17	68,84
19,990	16,210	63,800	39,86	2,01	58,13	0,12	30,41	69,47
20,195	16,370	63,435	40,34	1,99	57,67	0,05	30,75	69,20
20,800	17,250	61,950	41,06	2,10	56,84	0,54	32,40	67,06
22,935	18,725	58,340	45,63	1,98	52,39	0,24	35,47	64,29
24,115	19,550	56,335	48,11	1,93	49,96	0,12	37,17	62,71

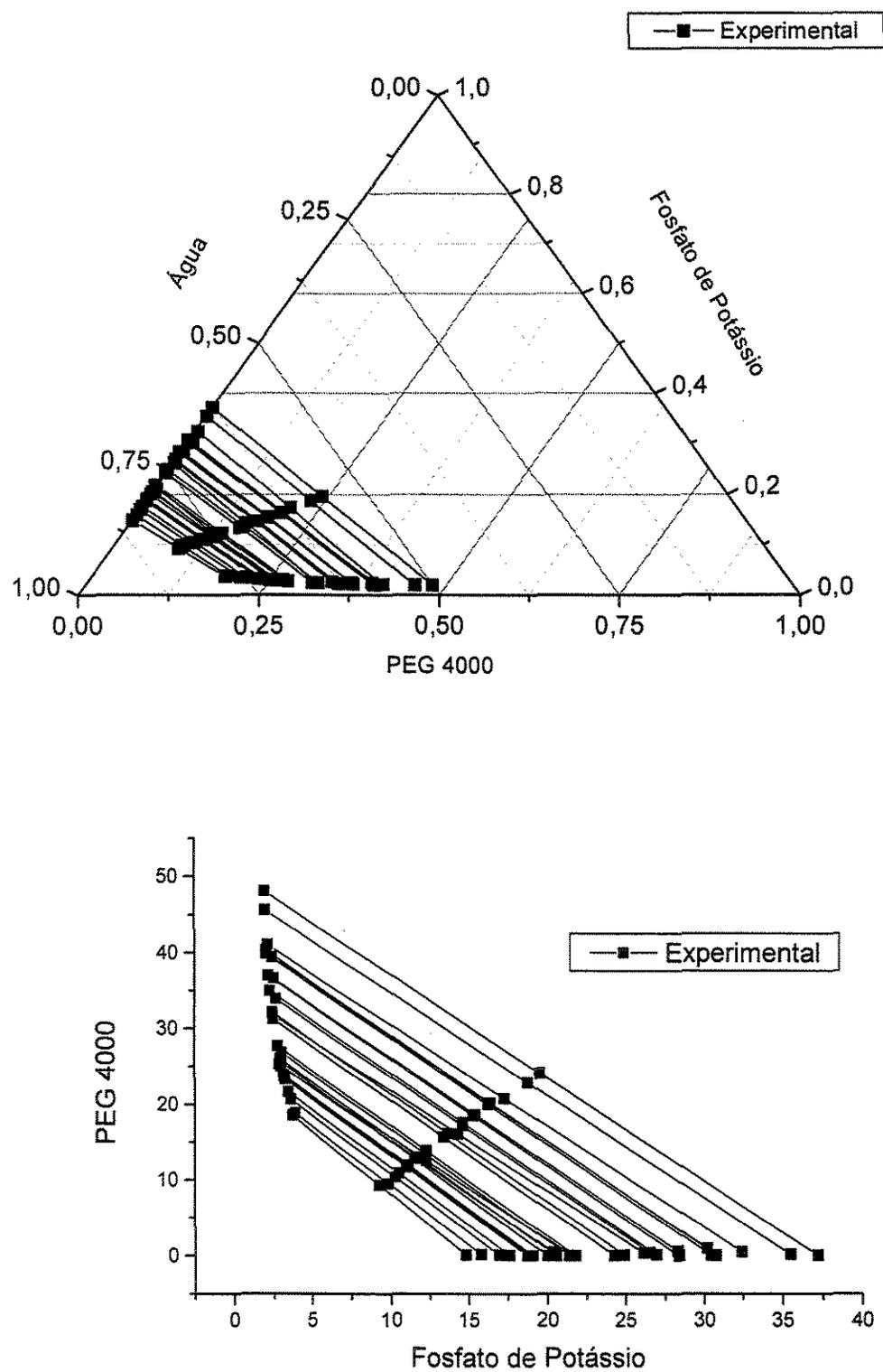


Figura 6. Dados experimentais de ELL a 20°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄

Tabela 4. Dados experimentais de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
11,695	10,200	78,105	21,81	4,45	73,74	1,58	15,95	82,47
12,565	9,910	77,525	23,71	4,01	72,28	1,42	15,81	82,77
12,710	10,415	76,875	24,15	3,96	71,89	1,27	16,87	81,86
13,070	10,455	76,475	24,97	3,69	71,34	1,17	17,22	81,61
13,330	10,520	76,150	25,65	3,56	70,79	1,01	17,48	81,51
13,685	10,395	75,920	26,38	3,05	70,57	0,99	17,74	81,27
14,700	10,350	74,950	26,75	4,51	68,74	2,65	16,19	81,16
15,850	11,390	72,760	30,91	3,30	65,79	0,79	19,48	79,73
16,065	11,115	72,820	31,37	2,95	65,68	0,76	19,28	79,96
16,165	11,310	72,525	31,66	2,84	65,50	0,67	19,78	79,55
16,730	11,300	71,970	32,86	2,36	64,78	0,60	20,24	79,16
17,580	11,665	70,755	34,51	3,01	62,48	0,65	20,32	79,03
18,115	11,970	69,915	35,62	2,64	61,74	0,61	21,30	78,09
19,710	12,635	67,655	38,90	2,69	58,41	0,52	22,58	76,90
21,355	13,105	65,575	42,24	2,30	55,53	0,47	23,91	75,62
21,880	13,395	64,725	43,33	2,43	54,24	0,43	24,36	75,21
22,130	13,330	64,540	43,83	2,11	54,06	0,43	24,55	75,02
22,545	13,620	63,835	44,68	2,34	52,98	0,41	24,90	74,69

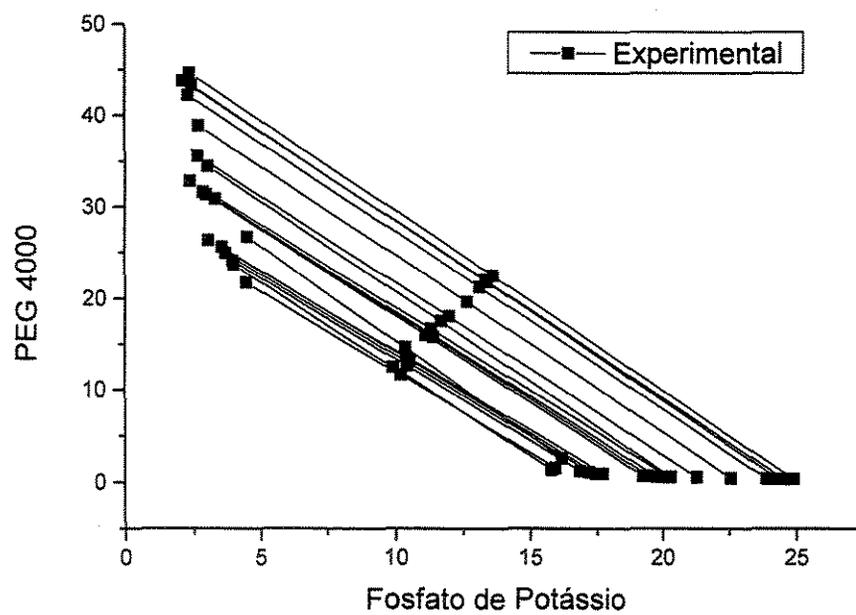
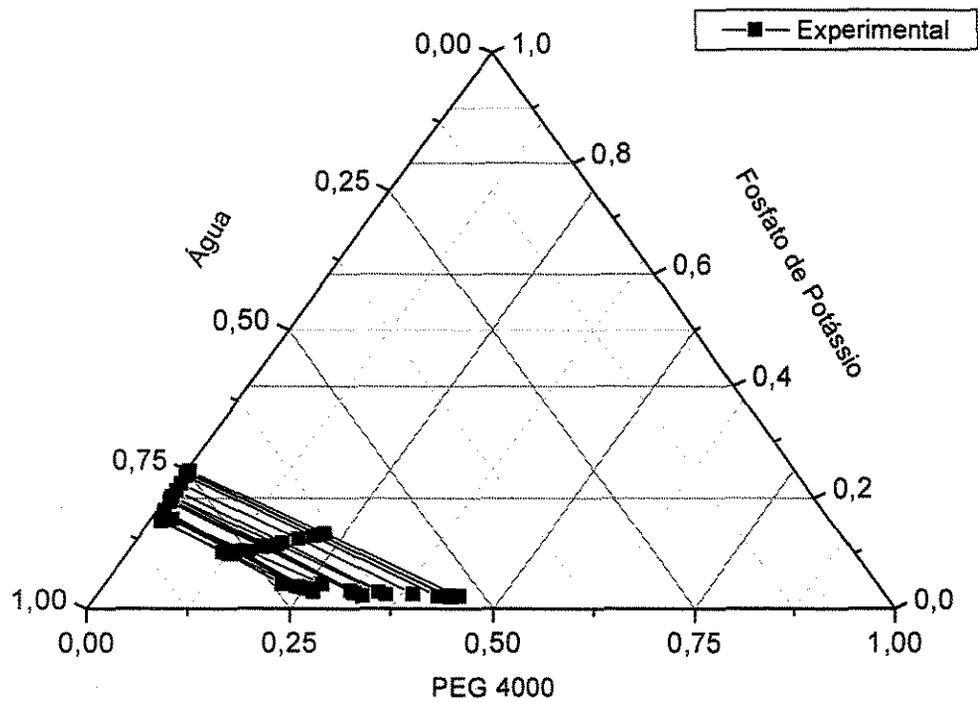


Figura 7. Dados experimentais de ELL a 30°C de $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$

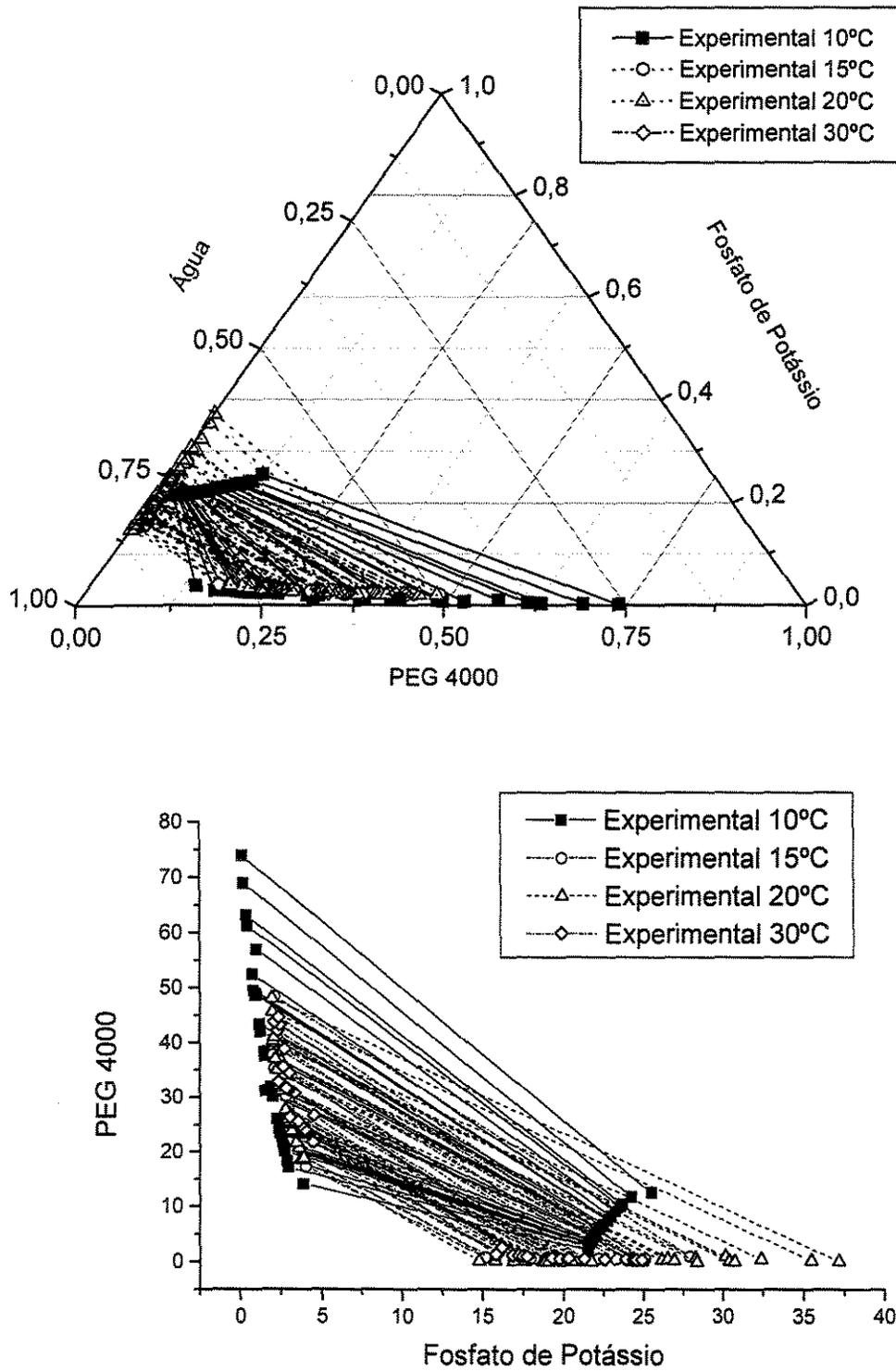


Figura 8. Dados experimentais de ELL a 10°C, 15°C, 20°C e 30°C de
 $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$

Observa-se no gráfico que os dados experimentais de 15°C, 20°C e 30°C para o sistema água/PEG 4000/fosfato de potássio, estão representados praticamente na mesma região. Porém os dados experimentais para o mesmo sistema mas a 10°C encontra-se em uma região diferenciada dos demais sistemas.

Percebe-se com isso, que a região obtida no gráfico para o sistema a 10°C, próximo a região onde está representada a água, é menor do que para os sistemas a 15°C, 20°C e 30°C. No caso deste sistema contendo água/PEG 4000/fosfato de potássio o aumento desta região deve-se ao diminuição da solubilidade em relação à temperatura do sistema.

Para se verificar a existência de uma mudança de sistema, foi analisado alguns dados para o sistema água/PEG 4000/fosfato de potássio a 7°C e 12°C, e estão representados nas Tabelas 5 e 6 e na Figura 9

Tabela 5. Dados experimentais de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 7°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
13,428	11,142	75,431	19,42	5,45	75,13	6,67	17,56	75,77
17,315	10,635	72,050	24,50	4,23	71,27	10,13	17,04	72,83
21,994	10,704	67,302	29,52	3,96	66,52	13,84	18,01	68,15

Tabela 6. Dados experimentais de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 12°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
11,911	11,579	78,113	19,45	3,41	77,14	3,41	20,79	79,21
14,450	13,055	72,630	23,49	2,47	74,04	5,41	23,64	71,22
20,702	14,020	64,798	31,54	2,14	66,32	8,96	26,89	63,15

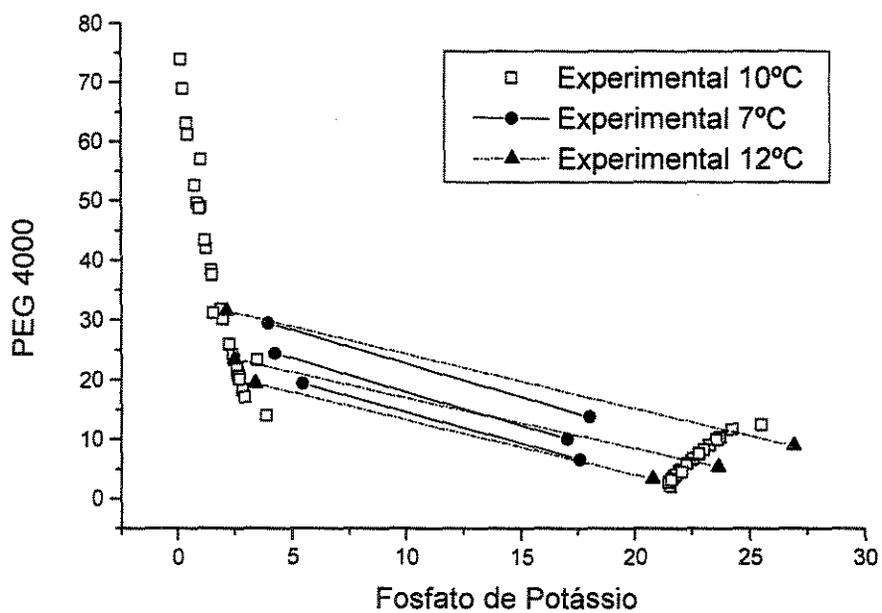
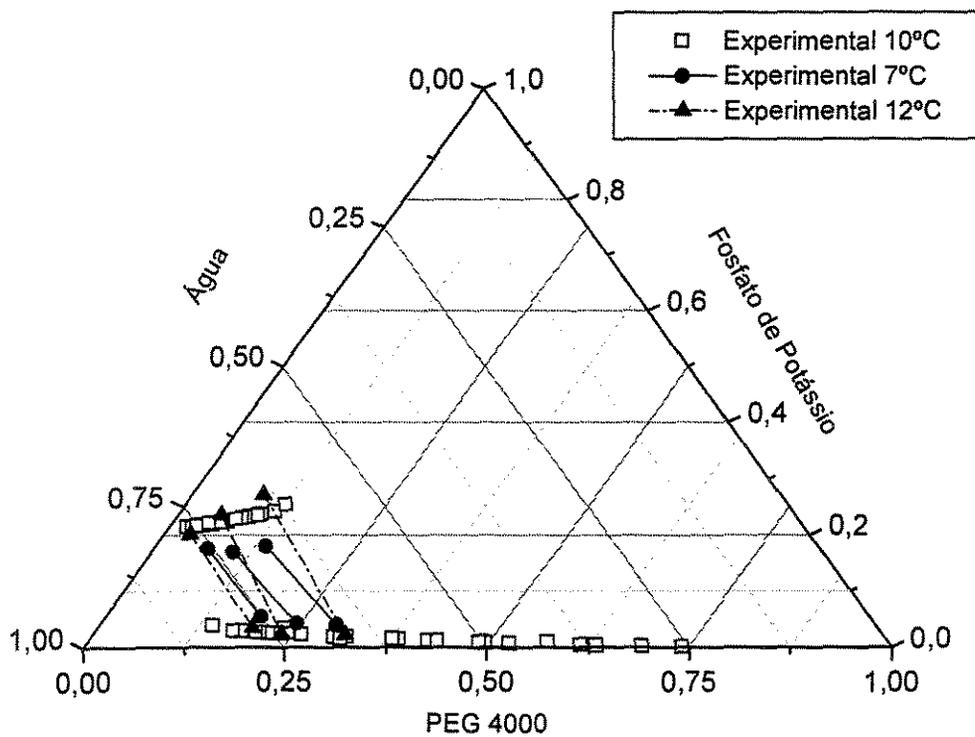


Figura 9. Dados experimentais de ELL a 10°C, 7°C e 12°C de $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$

Percebe-se que com o aumento da temperatura há uma queda na solubilidade representada pelos dados do sistema a 12°C. Porém na temperatura de 7°C a região de separação de fases continua a diminuir, demonstrando que está havendo um aumento na solubilidade.

Não existe um teste de consistência para o equilíbrio líquido-líquido tal como para o equilíbrio líquido-vapor. Uma forma de avaliar a qualidade dos dados é a forma como foram determinados. Como forma de testar os dados obtidos neste trabalho, foram comparados os dados experimentais do sistema água/PEG 4000/fosfato de potássio a 30°C apresentados na Tabela 4, com os dados de Snyder *et al* (1992) do sistema água/PEG 1000/fosfato de potássio a 25°C e água/PEG 8000/fosfato de potássio a 25°C apresentados nas Tabelas 7 e 8 respectivamente.

Tabela 7. Dados experimentais de ELL de Água/PEG1000/Fosfato de Potássio a 25°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
16,1	10,0	73,9	22,7	6,8	70,5	5,0	16,0	79,0
17,9	10,5	71,6	28,9	5,0	66,1	2,8	18,7	78,5
20,0	11,4	68,6	36,1	3,5	60,4	2,1	21,6	76,3
22,0	12,3	65,7	39,1	3,1	57,8	1,6	24,0	74,4

*Dados experimentais de Snyder *et al.* (1992)

Tabela 8. Dados experimentais de ELL de Água/PEG8000/Fosfato de Potássio a 25°C

Ponto de Mistura			Fase Superior (w/w)			Fase Inferior (w/w)		
PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água	PEG	Sal	Água
12,1	7,7	80,2	21,7	4,4	73,9	1,9	11,5	86,7
13,9	7,7	78,4	24,6	3,9	71,5	1,6	12,4	86,1
16,1	10,0	73,9	34,6	2,6	62,9	1,6	16,3	82,1
17,9	10,8	71,3	38,1	2,2	59,7	2,3	18,3	79,4
20,0	11,6	68,4	41,2	1,8	57,0	3,0	20,6	76,4
21,9	12,3	65,8	44,4	1,6	54,0	2,0	23,1	74,9

*Dados experimentais de Snyder *et al.* (1992)

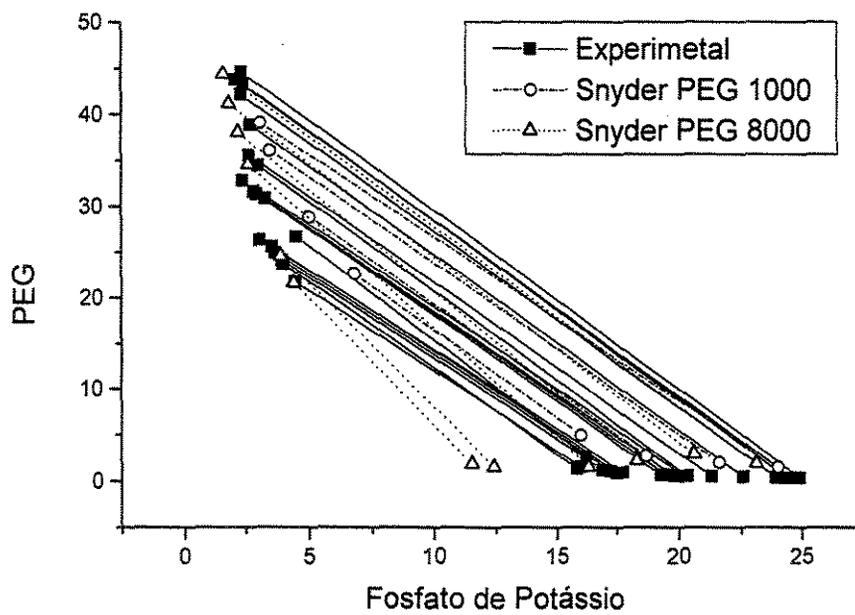
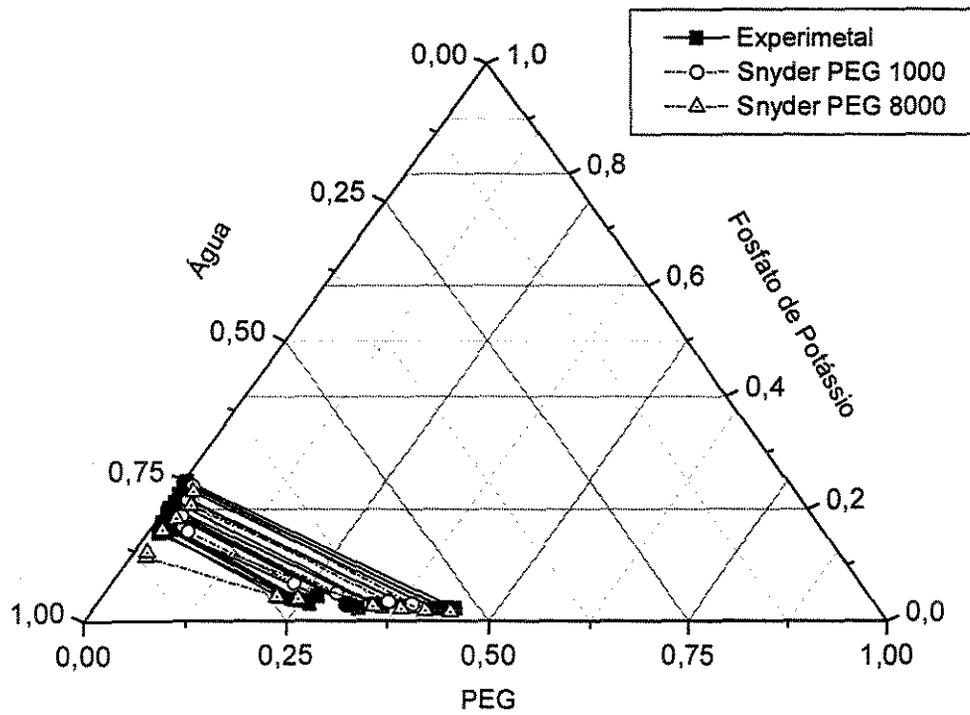


Figura 10. Dados experimentais e de Snyder *et al* (1992)

Percebe-se que os sistemas possuem tamanhos de polímeros diferentes. Mesmo assim, é possível verificar a existência de uma coerência nos dados experimentais com os obtidos na literatura.

CAPÍTULO 5

5 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

Para cumprir o objetivo de análise dos dados, um programa de ajuste de parâmetros baseado no princípio da Máxima Verossimilhança desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997) foi modificado, adicionando uma sub-rotina de cálculo do coeficiente de atividade pelo modelo de ELBRO-FV (Elbro *et al.*, 1990). Esse método foi adicionado ao programa original de Stragevitch e d'Ávila, em linguagem Fortran, que já continha modelos de cálculo para coeficiente de atividade através de métodos clássicos (UNIQUEAC, UNIFAC, ASOG, NRTL e UNIFAC-Dortmund). Nesse programa, além do modelo clássico UNIFAC-Dortmund para o cálculo do coeficiente de atividade, houve a adição do conceito de volume livre; a presença desse termo deve-se à significativa diferença entre os

volumes livres do polímero e do solvente e é essencial para descrever as interações que ocorrem entre eles.

O procedimento de estimativa é baseado no método Simplex (Nelder e Mead, 1965) e no princípio da Máxima Verossimilhança (Anderson *et al.*, 1978; Niesen e Yesavage, 1989; Stragevitch e d'Ávila, 1997), e consiste na minimização da função objetivo, S_1 .

$$S_1 = \sum_k^D \sum_j^{N_k} \left\{ \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^m}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_i^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^I - x_{ijk}^{I,m}}{\sigma_{x_{ijk}^I}} \right)^2 + \left(\frac{x_{ijk}^{II} - x_{ijk}^{II,m}}{\sigma_{x_{ijk}^{II}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (45)$$

Onde D é o número de conjunto de dados, N_k e C_k são o número de pontos de dados e componentes no conjunto de dados k , $\sigma_{T_{jk}}$ (igual a 0.1 K) é o desvio padrão da temperatura, assim como $\sigma_{x_{ijk}^I}$ e $\sigma_{x_{ijk}^{II}}$ (igual a 0.0005) são os desvios padrões na composição da fase líquida inferior em equilíbrio.

Este método de ajuste também é igualmente utilizado para o modelo NRTL.

Neste capítulo são analisados os dados experimentais para o sistema água/PEG 4000/fosfato de potássio, às temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C e 30°C à pressão atmosférica e dados da literatura referentes aos sistemas água/PEG 4000/sulfato de sódio (Duarte, 1999) e água/PEG/fosfato de potássio (Grossi, 1999), à temperatura de 30°C à pressão atmosférica. Estes dados foram correlacionados com o programa desenvolvido, usando o modelo ELBRO-FV junto com o UNIFAC-Dortmund, e o modelo de coeficiente de atividade NRTL,

para os quais novos parâmetros de interação molecular e de grupo foram estimados.

Além disso, são analisados dados da literatura referentes aos sistemas: Snyder *et al* (1992) para os sistemas água/PEG 1000/ sulfato de magnésio, à temperatura de 25°C à pressão atmosférica; água/PEG 3350/ sulfato de magnésio, à temperatura de 25°C à pressão atmosférica; e água/PEG 8000/sulfato de sódio, à temperatura de 25°C à pressão atmosférica; e Voros *et al* (1993) para o sistema água/PEG 2000/carbonato de sódio, às temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C à pressão atmosférica, que foram correlacionados com o modelo de coeficiente de atividade NRTL.

5.a-) Resultados Experimentais Correlacionados pelo Modelo NRTL

Os dados obtidos experimentalmente neste trabalho para o sistema Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C, 15°C, 20°C e 30°C respectivamente, foram correlacionados pelo modelo NRTL, e nas Tabelas 9 à 12 são dados os valores calculados das composições através deste modelo, bem como os desvios médios das linhas de amarração através da equação 29.

Tabela 9. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
14,06	14,32	3,87	3,28	82,07	82,40	2,11	2,37	21,55	21,36	76,34	76,27	0,3268
17,12	17,07	2,96	3,03	79,92	79,90	2,78	2,79	21,48	21,47	75,74	75,74	0,0366
18,37	18,33	2,86	2,92	78,77	78,75	2,97	2,98	21,53	21,51	75,50	75,51	0,0324
20,17	20,12	2,71	2,77	77,12	77,11	3,24	3,25	21,59	21,58	75,17	75,17	0,0323
20,65	20,59	2,67	2,73	76,68	76,68	3,31	3,32	21,60	21,59	75,09	75,09	0,0339
20,95	20,91	2,65	2,70	76,40	76,39	3,36	3,37	21,62	21,61	75,02	75,02	0,0296
21,37	21,32	2,62	2,67	76,01	76,01	3,42	3,43	21,63	21,62	74,95	74,95	0,0280
21,41	21,37	2,62	2,67	75,97	75,96	3,43	3,44	21,63	21,62	74,94	74,94	0,0254
21,85	21,80	2,58	2,63	75,57	75,57	3,49	3,50	21,65	21,64	74,86	74,86	0,0290
21,90	21,86	2,58	2,63	75,52	75,51	3,50	3,51	21,65	21,64	74,85	74,85	0,0263
23,37	24,28	3,47	2,44	73,16	73,28	3,72	3,87	21,70	21,73	74,58	74,40	0,5740
23,41	23,36	2,46	2,51	74,13	74,13	3,73	3,73	21,70	21,70	74,57	74,57	0,0267
24,33	24,30	2,40	2,43	73,27	73,27	3,87	3,87	21,74	21,74	74,39	74,39	0,0189
26,03	25,99	2,27	2,31	71,70	71,70	4,12	4,12	21,80	21,80	74,08	74,08	0,0207
30,17	30,14	1,98	2,01	67,85	67,85	4,75	4,73	21,95	21,96	73,30	73,31	0,0182
31,22	30,58	1,56	1,97	67,22	67,45	4,59	4,80	22,06	21,98	73,35	73,22	0,3406
31,81	31,80	1,88	1,89	66,31	66,31	5,00	4,98	22,02	22,03	72,98	72,99	0,0133
37,58	37,59	1,52	1,52	60,90	60,89	5,88	5,84	22,26	22,28	71,86	71,88	0,0209
38,40	38,39	1,47	1,48	60,13	60,13	6,00	5,96	22,29	22,32	71,71	71,72	0,0209
42,09	42,10	1,27	1,26	56,64	56,64	6,58	6,53	22,46	22,49	70,96	70,98	0,0270
43,39	43,41	1,20	1,19	55,41	55,40	6,79	6,73	22,52	22,55	70,69	70,72	0,0308
48,69	48,71	0,94	0,93	50,37	50,36	7,67	7,58	22,78	22,83	69,55	69,59	0,0462
48,96	49,10	1,00	0,91	50,04	49,99	7,71	7,65	22,80	22,85	69,49	69,50	0,0797
49,53	49,10	0,84	0,91	49,63	49,99	7,47	7,65	22,78	22,85	69,75	69,50	0,2641
52,48	52,50	0,77	0,76	46,75	46,74	8,32	8,22	22,99	23,05	68,69	68,73	0,0516
56,99	57,59	1,00	0,56	42,01	41,85	9,08	9,14	23,24	23,37	67,68	67,49	0,3266
61,25	61,28	0,45	0,43	38,30	38,29	10,00	9,86	23,57	23,64	66,43	66,50	0,0726
63,16	63,17	0,39	0,37	36,45	36,46	10,40	10,25	23,71	23,79	65,89	65,96	0,0753
69,00	69,00	0,24	0,22	30,76	30,78	11,77	11,60	24,23	24,32	64,00	64,08	0,0872
73,98	74,63	0,13	0,11	25,89	25,26	12,51	13,17	25,49	24,97	62,00	61,86	0,5104

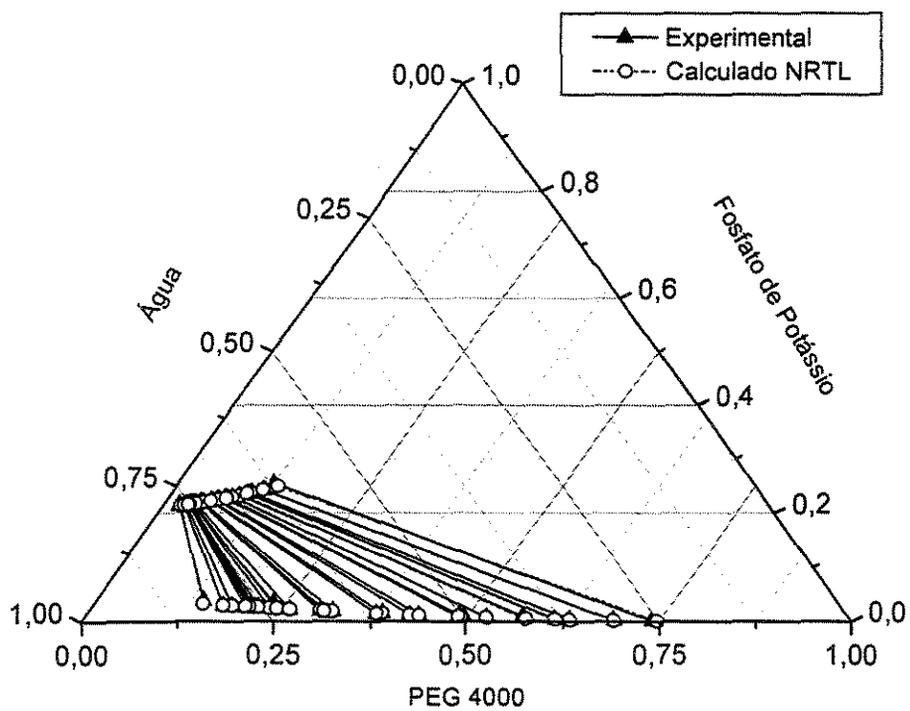


Figura 11. Dados experimentais e calculados de ELL a 10°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄ pelo modelo NRTL

Tabela 10. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 15°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
17,24	17,33	4,00	4,04	78,76	78,63	0,83	0,91	15,18	15,03	83,99	84,06	0,0989
18,87	18,78	3,87	3,86	77,26	77,36	0,48	0,86	15,78	15,60	83,74	83,54	0,1979
20,68	21,00	3,59	3,62	75,73	75,38	0,46	0,80	16,92	16,47	82,62	82,73	0,3025
24,41	24,44	3,22	3,30	72,37	72,26	0,66	0,74	17,95	17,8	81,39	81,46	0,0948
24,69	24,72	3,20	3,28	72,11	72,00	0,65	0,74	18,06	17,91	81,29	81,35	0,0951
25,09	25,11	3,16	3,25	71,75	71,64	0,65	0,74	18,21	18,06	81,14	81,21	0,0957
26,88	26,86	3,01	3,12	70,11	70,02	0,63	0,72	18,89	18,74	80,48	80,54	0,0983
27,21	28,08	2,99	2,38	69,80	69,54	0,63	1,09	19,01	17,78	80,36	81,13	0,5857
27,92	27,89	2,94	3,05	69,14	69,06	0,62	0,72	19,28	19,13	80,10	80,15	0,0948
30,24	30,17	2,78	2,91	66,98	66,92	0,61	0,71	20,17	20,02	79,22	79,27	0,1007
35,30	34,76	2,12	2,69	62,58	62,55	0,60	0,73	22,19	21,86	77,21	77,41	0,3610
37,78	37,24	2,02	2,59	60,20	60,17	0,46	0,76	23,31	22,88	76,23	76,36	0,3908
38,65	41,26	2,45	2,47	58,90	56,27	0,49	0,83	24,05	24,61	75,46	74,56	1,5795
41,08	38,99	2,24	2,53	56,68	58,48	0,52	0,79	25,11	23,62	74,37	75,59	1,3828
41,28	40,63	2,27	2,49	56,45	56,88	0,68	0,82	24,26	24,33	75,06	74,85	0,3495
48,41	47,19	2,11	3,10	49,48	49,71	0,99	0,72	27,93	28,86	71,08	70,42	0,8057

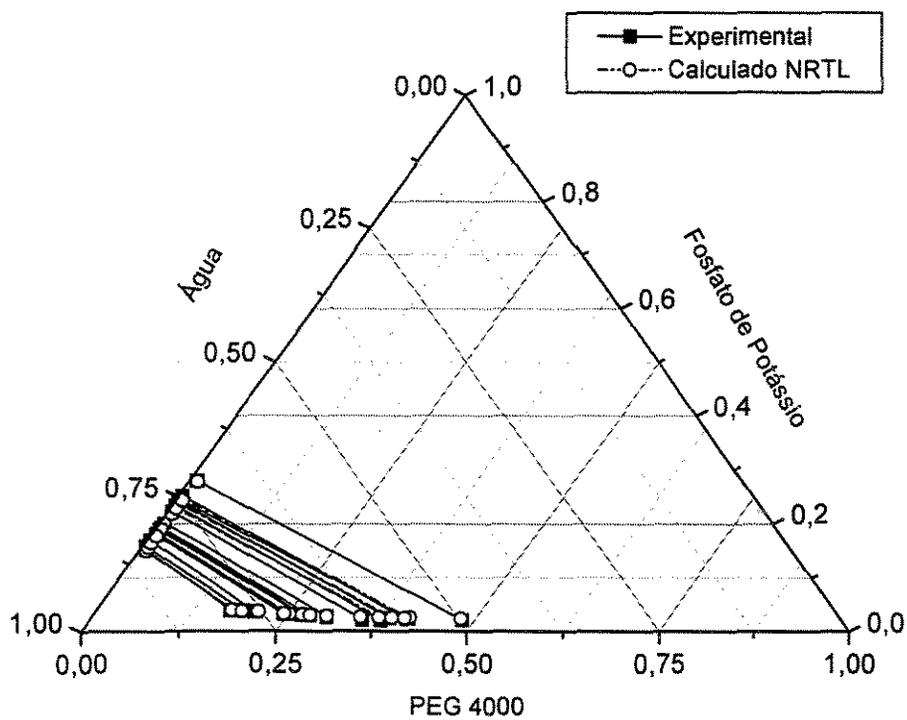


Figura 12. Dados experimentais e calculados de ELL a 15°C de $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pelo modelo NRTL

Tabela 11. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 20°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		δ %
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
18,55	17,51	3,70	4,08	77,75	78,40	0,13	0,28	14,80	14,98	85,07	84,74	0,5487
18,87	18,87	3,87	3,86	77,26	77,27	0,23	0,19	15,78	15,82	83,99	84,00	0,0238
20,68	20,66	3,59	3,60	75,73	75,75	0,13	0,11	16,92	16,94	82,95	82,95	0,0171
21,69	21,65	3,44	3,46	74,87	74,88	0,10	0,08	17,58	17,60	82,32	82,33	0,0208
23,39	23,34	3,22	3,26	73,39	73,41	0,06	0,05	18,72	18,73	81,22	81,23	0,0276
23,60	23,55	3,20	3,23	73,20	73,22	0,06	0,04	18,86	18,87	81,08	81,08	0,0270
23,90	23,84	3,16	3,20	72,94	72,96	0,05	0,04	19,07	19,08	80,88	80,89	0,0291
25,02	26,27	2,98	2,95	72,00	70,78	0,08	0,02	21,56	20,78	78,36	79,20	0,8533
25,30	25,62	2,86	3,01	71,84	71,36	0,50	0,02	20,37	20,32	79,13	79,66	0,3793
25,60	25,18	3,01	3,06	71,73	71,76	0,03	0,03	20,00	20,00	79,97	79,97	0,0394
26,04	25,95	2,93	2,98	71,03	71,07	0,03	0,02	20,54	20,55	79,43	79,43	0,0442
26,85	27,07	3,03	2,88	70,12	70,05	0,03	0,01	21,35	21,36	78,62	78,63	0,1143
27,70	27,65	2,76	2,83	69,48	69,52	0,02	0,01	21,76	21,77	78,22	78,22	0,0565
31,28	31,12	2,47	2,57	66,25	66,31	0,08	0,00	24,26	24,33	75,66	75,67	0,0908
31,78	32,89	2,45	2,46	65,77	64,65	0,41	0,00	26,15	25,65	73,44	74,35	0,7874
32,16	32,00	2,41	2,51	65,43	65,49	0,10	0,00	24,90	24,98	75,00	75,02	0,0974
33,94	34,40	2,64	2,38	63,42	63,23	0,47	0,00	26,51	26,78	73,02	73,22	0,3294
35,01	34,82	2,24	2,35	62,75	62,83	0,19	0,00	26,94	27,10	72,87	72,90	0,1394
36,62	37,01	2,51	2,25	60,87	60,75	0,66	0,00	28,29	28,75	71,05	71,25	0,3907
37,03	36,69	2,14	2,26	60,83	61,05	0,01	0,00	28,38	28,51	71,61	71,49	0,1868
39,45	39,81	2,39	2,14	58,16	58,05	0,99	0,00	30,17	30,88	68,84	69,12	0,5424
39,86	39,49	2,01	2,15	58,13	58,37	0,12	0,00	30,41	30,63	69,47	69,37	0,2179
40,34	39,91	1,99	2,13	57,67	57,95	0,05	0,00	30,75	30,95	69,20	69,05	0,2413
41,06	41,73	2,10	2,07	56,84	56,20	0,54	0,00	32,40	32,34	67,06	67,66	0,5030
45,63	45,85	1,98	1,95	52,39	52,19	0,24	0,00	35,47	35,51	64,29	64,49	0,1776
48,11	48,12	1,93	1,90	49,96	49,98	0,12	0,00	37,17	37,28	62,71	62,72	0,0680

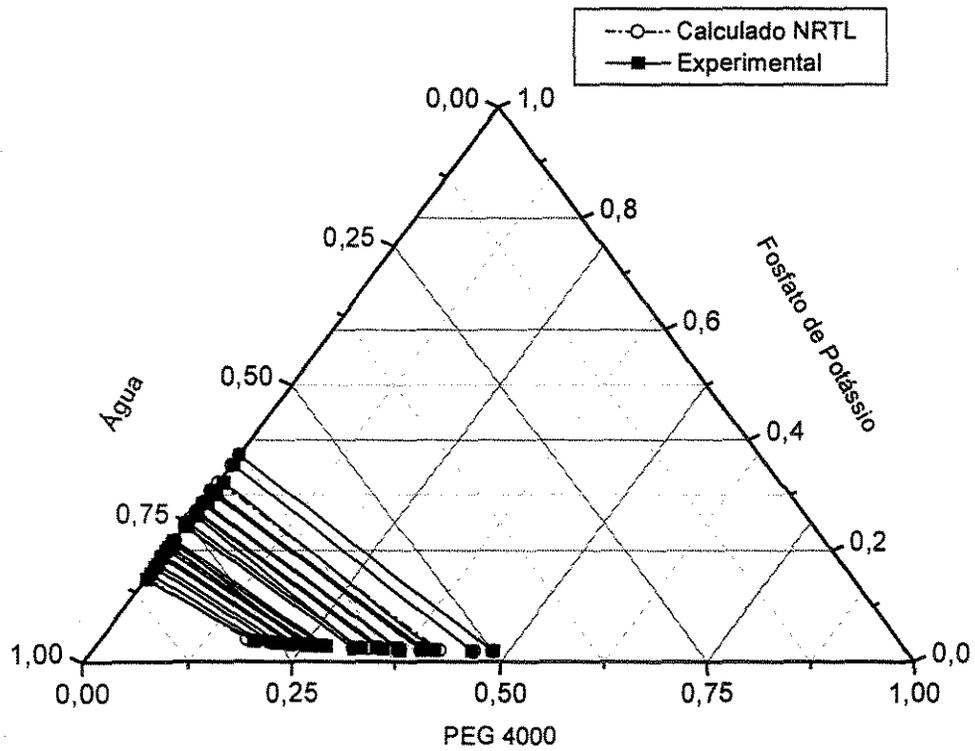


Figura 13. Dados experimentais e calculados de ELL a 20°C de $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pelo modelo NRTL

Tabela 12. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio
a 30°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		δ %
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
21,81	22,56	4,45	4,25	73,74	73,20	1,58	1,56	15,95	15,76	82,47	82,69	0,4058
23,71	23,10	4,01	4,15	72,28	72,75	1,42	1,49	15,81	15,97	82,77	82,54	0,3408
24,15	24,64	3,96	3,90	71,89	71,46	1,27	1,29	16,87	16,65	81,86	82,06	0,2938
24,97	25,26	3,69	3,80	71,34	70,94	1,17	1,22	17,22	16,92	81,61	81,86	0,2626
25,65	25,80	3,56	3,72	70,79	70,48	1,01	1,17	17,48	17,15	81,51	81,68	0,2250
26,38	25,98	3,05	3,69	70,57	70,33	0,99	1,15	17,74	17,23	81,27	81,62	0,4166
26,75	26,38	4,51	3,83	68,74	69,79	2,65	1,46	16,19	17,74	81,16	80,80	0,9711
30,91	31,35	3,30	3,01	65,79	65,63	0,79	0,75	19,48	19,55	79,73	79,70	0,2282
31,37	30,98	2,95	3,05	65,68	65,97	0,76	0,77	19,28	19,38	79,96	79,85	0,2105
31,66	31,57	2,84	2,99	65,50	65,44	0,67	0,73	19,78	19,65	79,55	79,62	0,1007
32,86	32,27	2,36	2,92	64,78	64,81	0,60	0,70	20,24	19,95	79,16	79,35	0,3618
34,51	34,21	3,01	2,73	62,48	63,06	0,65	0,61	20,32	20,79	79,03	78,60	0,3903
35,62	35,58	2,64	2,60	61,74	61,82	0,61	0,56	21,30	21,39	78,09	78,06	0,0582
38,90	39,02	2,69	2,34	58,41	58,65	0,52	0,45	22,58	22,91	76,90	76,64	0,2491
42,24	41,91	2,30	2,15	55,53	55,94	0,47	0,39	23,91	24,21	75,62	75,41	0,2543
43,33	43,23	2,43	2,08	54,24	54,70	0,43	0,36	24,36	24,81	75,21	74,83	0,3397
43,83	43,37	2,11	2,07	54,06	54,56	0,43	0,36	24,55	24,87	75,02	74,77	0,3249
44,68	44,47	2,34	2,01	52,98	53,52	0,41	0,34	24,90	25,38	74,69	74,28	0,3751

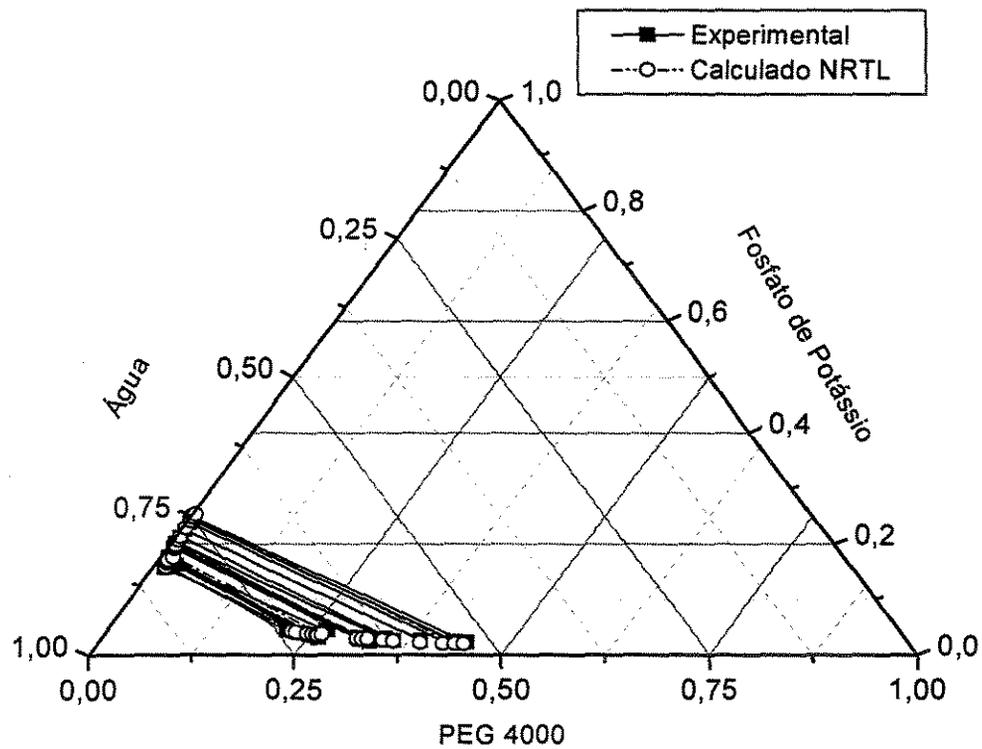


Figura 14. Dados experimentais e calculados de ELL a 30°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄ pelo modelo NRTL.

Os resultados obtidos pelo modelo de coeficiente de atividade NRTL são representados com precisão. Percebe-se que os desvios obtidos pelo método são sempre abaixo de 1% , o que evidencia a boa correlação dos dados.

5.b-) Resultados da Literatura Correlacionados pelo Modelo NRTL

Estes dados foram retirados dos trabalhos de Snyder *et al.* (1992), Voros *et al.* (1993), Grossi (1999) e Duarte (1999) e correlacionados com o modelo de coeficiente de atividade NRTL. Os resultados estão representados nas Figuras 15 à 23 e nas Tabelas 13 à 21:

Tabela 13. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG1000/Sulfato de Magnésio/Água a 25°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
30,60	31,15	3,30	3,20	66,10	65,65	6,30	5,13	13,20	13,54	80,50	81,33	0,6674
33,50	33,61	3,10	2,83	63,40	63,56	3,80	4,31	14,60	14,62	81,60	81,07	0,3311
36,10	36,34	3,10	2,46	60,80	61,21	2,60	3,54	15,70	15,86	81,70	80,60	0,6788
37,80	38,23	3,10	2,22	59,10	59,55	2,00	2,00	16,50	16,75	81,50	80,16	0,8342

*Dados experimentais de Snyder *et al.* (1992)

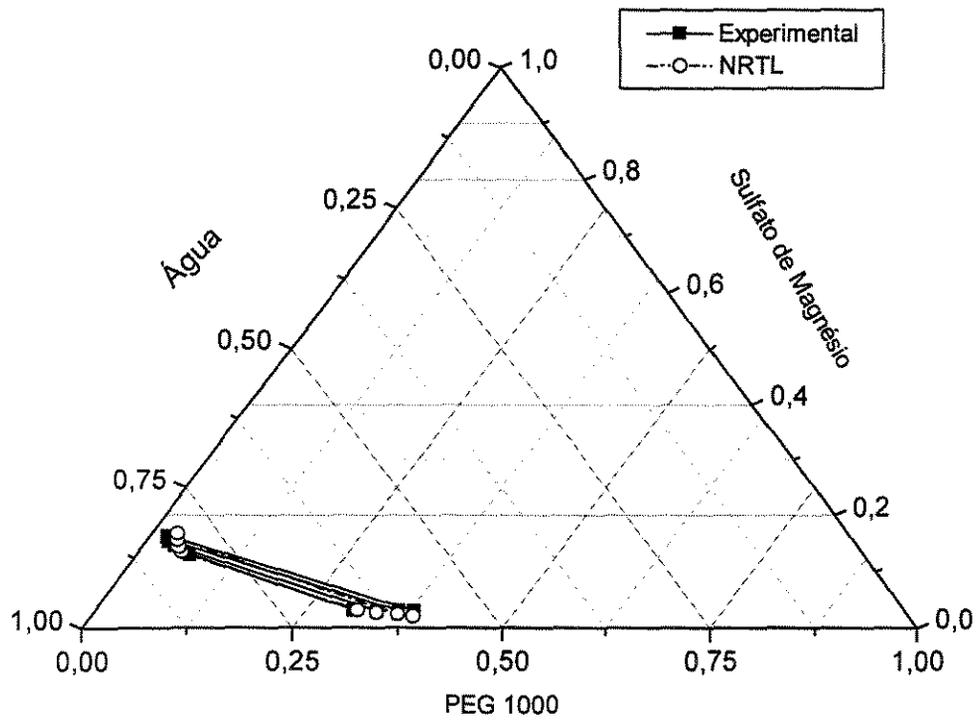


Figura 15. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG2000/MgSO₄ pelo modelo NRTL

Tabela 14. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG3350/Sulfato de Magnésio/Água a 25°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
25,40	25,03	3,10	3,19	71,50	71,78	4,80	4,33	12,20	12,49	83,00	83,18	0,3053
29,20	29,39	2,60	2,87	68,20	67,75	4,50	4,54	13,90	13,54	81,60	81,93	0,3028
32,80	32,52	2,50	2,67	64,70	64,81	5,10	4,76	14,20	14,29	80,70	80,95	0,2268
34,40	34,52	2,40	2,56	63,20	62,92	4,40	4,92	15,20	14,78	80,40	80,30	0,3091

*Dados experimentais de Snyder *et al.* (1992)

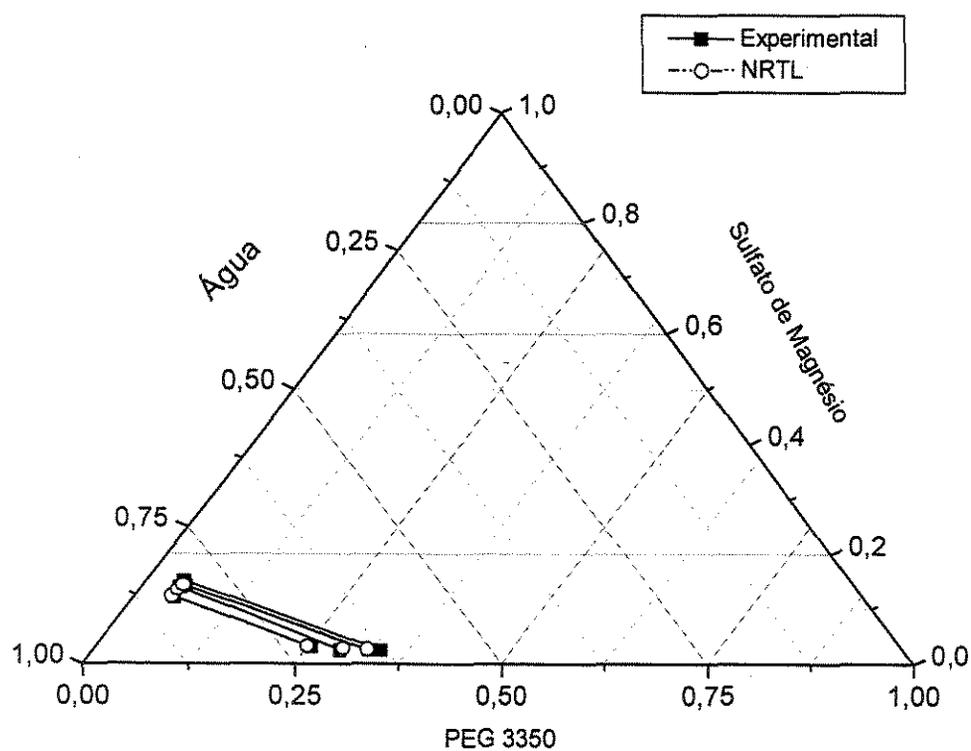


Figura 16. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG3350/MgSO₄ pelo modelo NRTL

Tabela 15. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 15°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio δ %
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
49,58	50,04	0,57	0,68	49,85	49,28	0,00	0,01	22,66	22,35	77,34	77,64	0,3529
46,82	46,96	0,67	0,81	52,51	52,23	0,00	0,03	20,58	20,37	79,42	79,61	0,1812
45,13	44,43	0,78	0,94	54,09	54,64	0,00	0,05	18,77	18,88	81,23	81,06	0,3785
40,79	40,65	0,98	1,15	58,23	58,21	0,00	0,11	17,00	16,85	83,00	83,05	0,1202
35,92	34,69	1,28	1,55	62,80	63,76	0,00	0,33	13,99	14,05	86,01	85,62	0,6799
32,01	31,74	1,83	1,78	66,16	66,48	0,00	0,54	12,87	12,82	87,13	86,64	0,3417
29,42	29,69	2,17	1,96	68,41	68,35	0,21	0,74	12,09	12,02	87,70	87,24	0,3201
25,32	26,63	2,83	2,26	71,85	71,11	0,99	1,15	10,82	10,89	88,19	87,96	0,6694

*Dados experimentais de Voros *et al.* (1993)

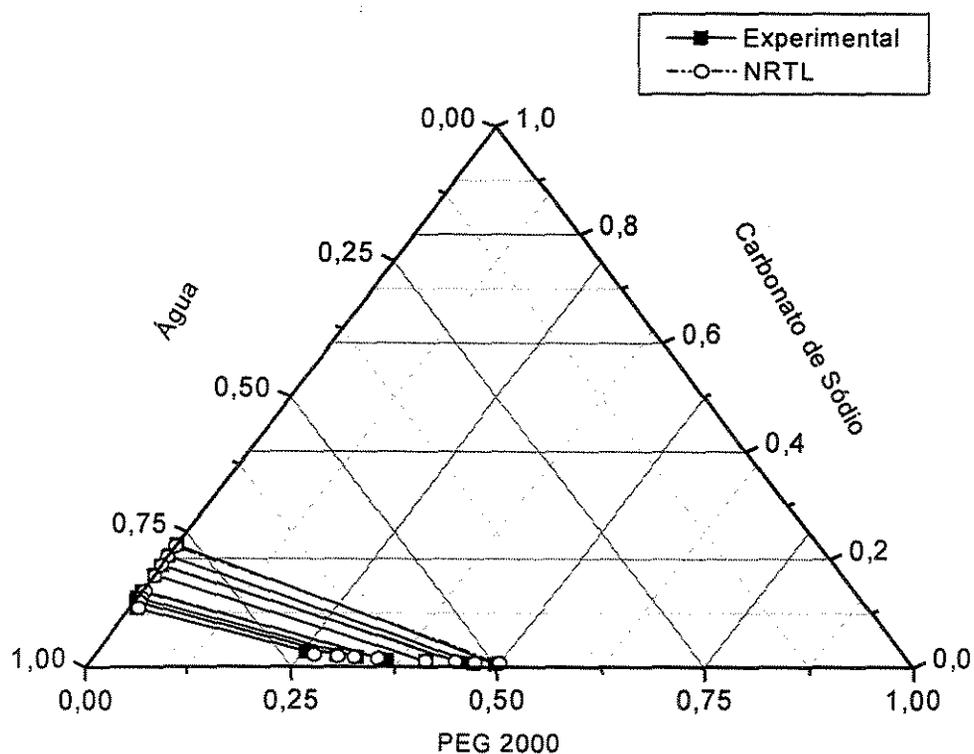


Figura 17. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG2000/Na₂CO₃ pelo modelo NRTL

Tabela 16. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 25°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio δ %
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
51,15	51,14	0,49	0,70	48,36	48,16	0,00	0,01	21,55	21,34	78,45	78,65	0,1673
48,62	48,54	0,65	0,80	50,73	50,66	0,00	0,03	19,86	19,73	80,14	80,24	0,1026
46,57	46,46	0,71	0,89	52,72	52,65	0,00	0,04	18,69	18,53	81,31	81,43	0,1219
42,74	42,17	0,93	1,10	56,33	56,74	0,00	0,10	16,28	16,28	83,72	83,62	0,3011
37,80	38,10	1,41	1,32	60,79	60,58	0,00	0,21	14,48	14,39	85,52	85,40	0,1846
33,77	33,32	1,63	1,63	64,60	65,05	0,00	0,47	12,43	12,42	87,57	87,11	0,3726
31,51	31,47	1,96	1,77	66,53	66,77	0,17	0,62	11,66	11,72	88,17	87,66	0,3051
27,19	28,09	2,50	2,04	70,31	69,87	0,89	1,00	10,38	10,52	88,73	88,48	0,4681

*Dados experimentais de Voros *et al.* (1993)

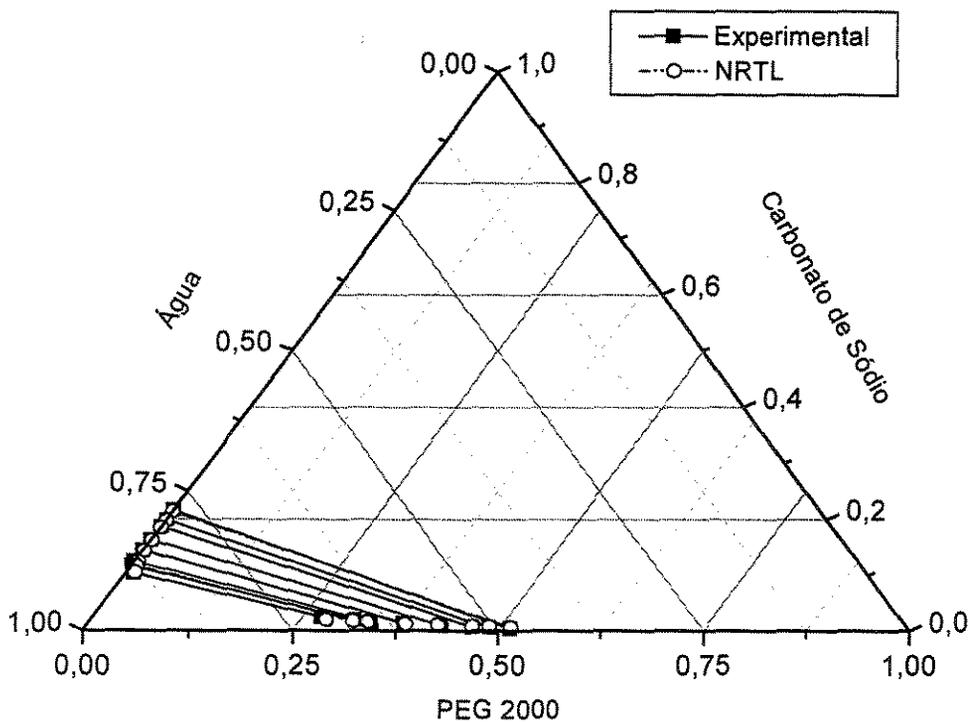


Figura 18. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG2000/Na₂CO₃ pelo modelo NRTL

Tabela 17. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 35°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio δ %
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
53,63	53,66	0,44	0,59	45,93	45,76	0,00	0,02	20,83	20,67	79,17	79,32	0,1285
50,67	50,70	0,54	0,69	48,79	48,61	0,00	0,03	19,04	18,87	80,96	81,10	0,1294
48,89	48,93	0,60	0,75	50,51	50,33	0,00	0,05	18,05	17,87	81,95	82,08	0,1350
44,87	44,56	0,83	0,93	54,30	54,52	0,00	0,11	15,66	15,63	84,34	84,26	0,1704
40,20	39,70	1,09	1,16	58,71	59,15	0,00	0,26	13,45	13,46	86,55	86,28	0,3116
36,39	35,96	1,39	1,36	62,22	62,68	0,10	0,47	11,93	11,98	87,97	87,55	0,3435
33,87	33,99	1,67	1,48	64,60	64,53	0,18	0,62	11,23	11,26	88,59	88,12	0,2807
29,75	30,74	2,12	1,69	68,13	67,57	0,90	0,97	10,02	10,15	89,08	88,89	0,5066

*Dados experimentais de Voros *et al.* (1993)

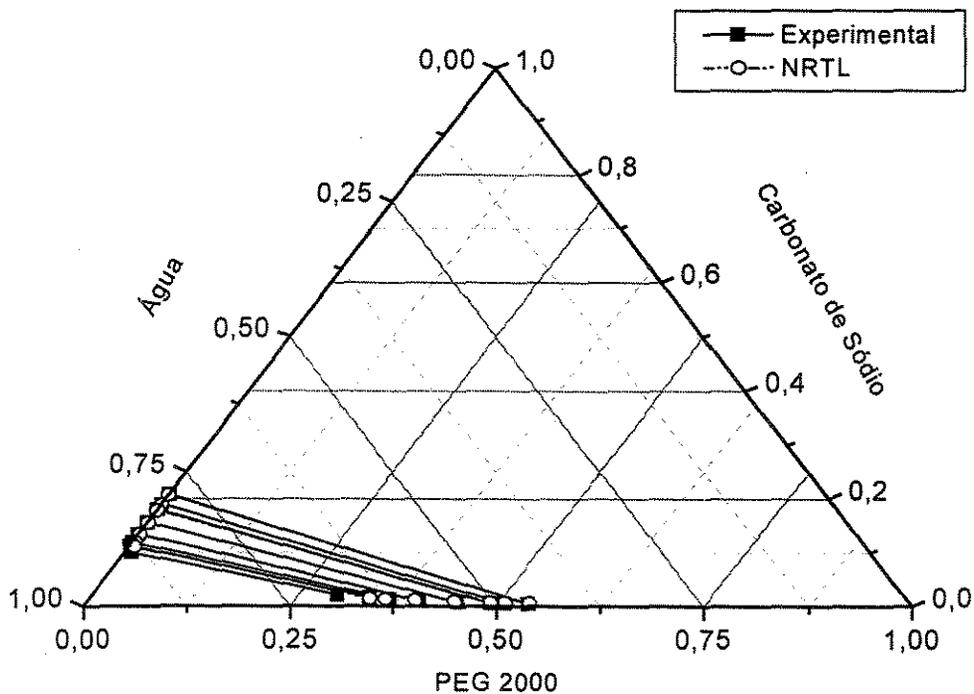


Figura 19. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG2000/Na₂CO₃ pelo modelo NRTL

Tabela 18. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG2000/Carbonato de Sódio/Água a 45°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio δ %
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
55,47	55,48	0,39	0,54	44,14	43,88	0,00	0,02	20,16	19,96	79,84	80,02	0,1703
53,04	53,11	0,48	0,61	46,48	46,28	0,00	0,03	18,63	18,46	81,37	81,51	0,1354
51,23	51,10	0,55	0,68	48,22	48,23	0,00	0,05	17,43	17,33	82,57	82,62	0,0882
47,34	47,01	0,76	0,81	51,90	52,18	0,00	0,10	15,22	15,24	84,78	84,66	0,1899
42,31	41,82	0,98	1,01	56,71	57,17	0,00	0,24	12,90	12,94	87,10	86,82	0,3141
38,75	38,66	1,25	1,15	60,00	60,19	0,06	0,39	11,67	11,71	88,27	87,91	0,2216
36,58	36,65	1,40	1,24	62,02	62,11	0,10	0,52	10,95	10,98	88,95	88,51	0,2602
32,77	33,61	1,74	1,40	65,49	64,99	0,65	0,78	9,86	9,95	89,49	89,27	0,4373

*Dados experimentais de Voros *et al.* (1993)

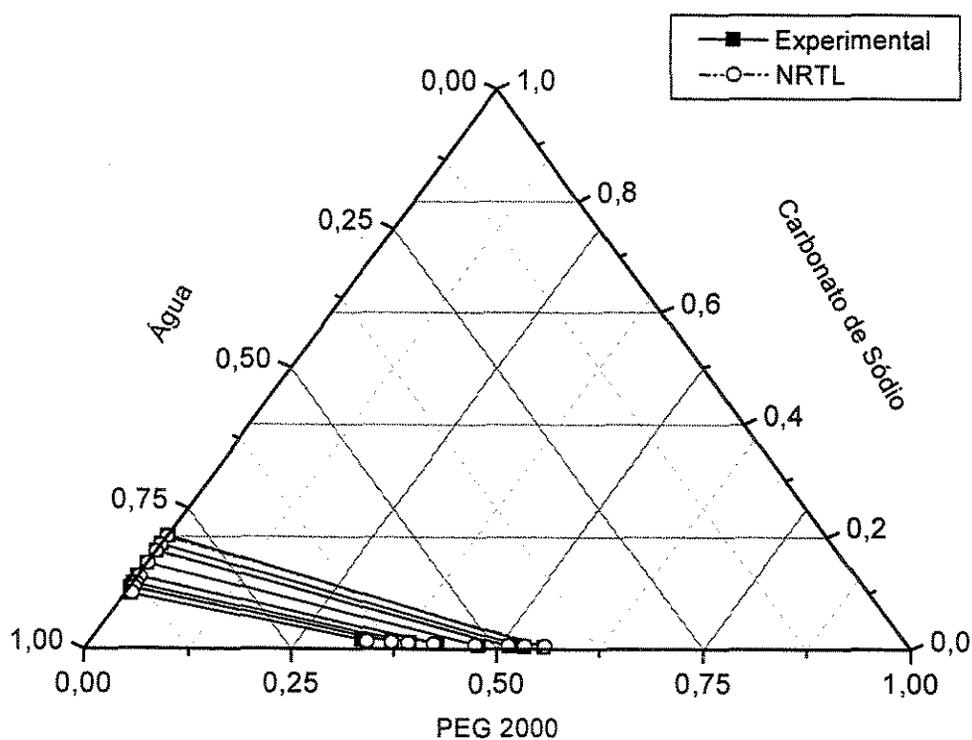


Figura 20. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG2000/Na₂CO₃ pelo modelo NRTL

Tabela 19. Dados experimentais e calculados de ELL de PEG8000/Sulfato de Sódio/Água a 25°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w %)						Fase Inferior (w/w %)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
25,80	25,41	4,30	3,78	69,90	70,81	0,50	0,06	11,90	12,72	87,60	87,23	0,6131
36,50	36,06	3,20	3,02	60,30	60,92	1,40	0,00	16,00	16,89	82,60	83,11	0,7762
38,70	39,04	3,10	2,84	58,20	58,11	1,10	0,00	17,70	18,26	81,20	81,74	0,5782
40,40	41,20	2,90	2,72	56,70	56,08	1,10	0,00	19,00	19,30	79,90	80,70	0,7050
41,70	43,70	3,20	2,58	55,10	53,71	1,20	0,00	20,30	20,57	78,50	79,41	1,2017

*Dados experimentais de Snyder *et al.* (1992)

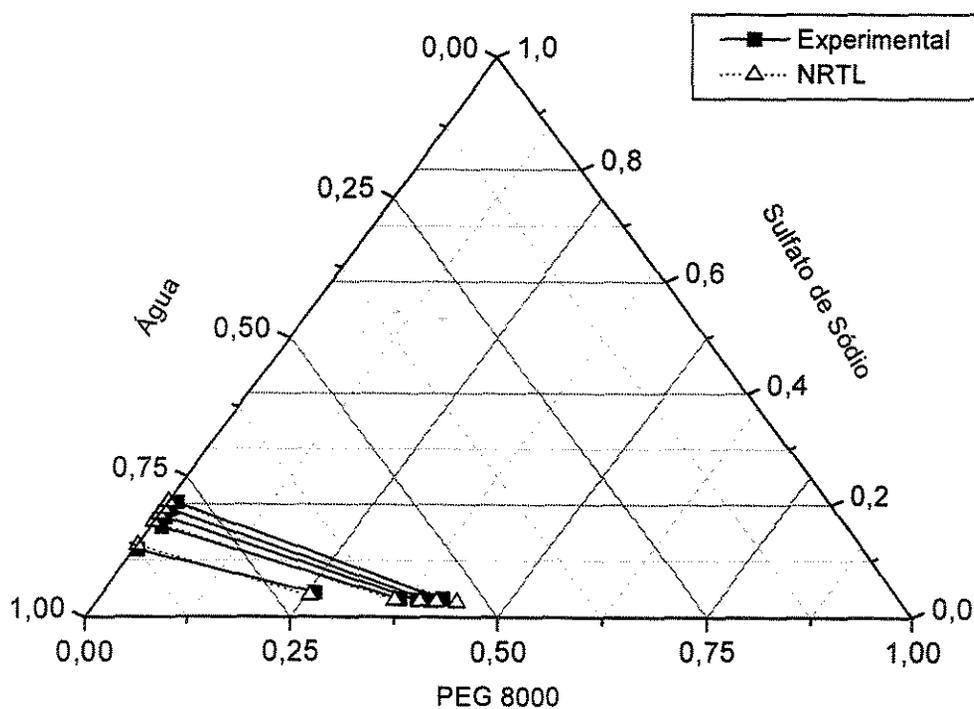


Figura 21. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG8000/Na₂SO₄ pelo modelo NRTL

Tabela 20. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG4000/Sulfato de Sódio a 30°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
20,80	22,76	4,40	3,21	74,80	74,01	4,70	5,32	7,90	8,33	87,40	86,35	1,1258
21,30	22,92	4,20	3,19	74,50	73,89	3,60	4,24	8,80	9,10	87,60	86,67	0,9487
26,90	28,84	3,70	2,39	69,40	68,78	3,30	1,68	10,90	12,10	85,80	86,22	1,2961
28,60	28,79	2,90	2,39	68,50	68,83	3,90	2,89	9,60	10,37	86,50	86,75	0,5893
29,40	29,79	2,00	2,27	68,60	67,94	3,80	5,26	9,10	8,37	87,10	86,37	0,8028
30,50	30,62	2,60	2,17	66,90	67,21	3,50	2,89	9,80	10,37	86,70	86,74	0,4065
31,20	29,95	2,00	2,25	66,80	67,80	5,50	2,09	10,30	11,42	84,70	86,50	1,6102
32,00	31,51	2,00	2,09	66,00	66,40	5,80	3,51	10,90	12,47	83,30	86,03	1,3919
33,00	35,87	3,50	2,66	63,50	62,48	3,10	1,19	11,70	13,22	85,20	85,59	1,5682
33,30	34,57	3,70	2,77	63,00	63,66	3,50	2,41	10,00	12,09	86,50	86,20	1,1979

*Dados experimentos de Grossi (1999)

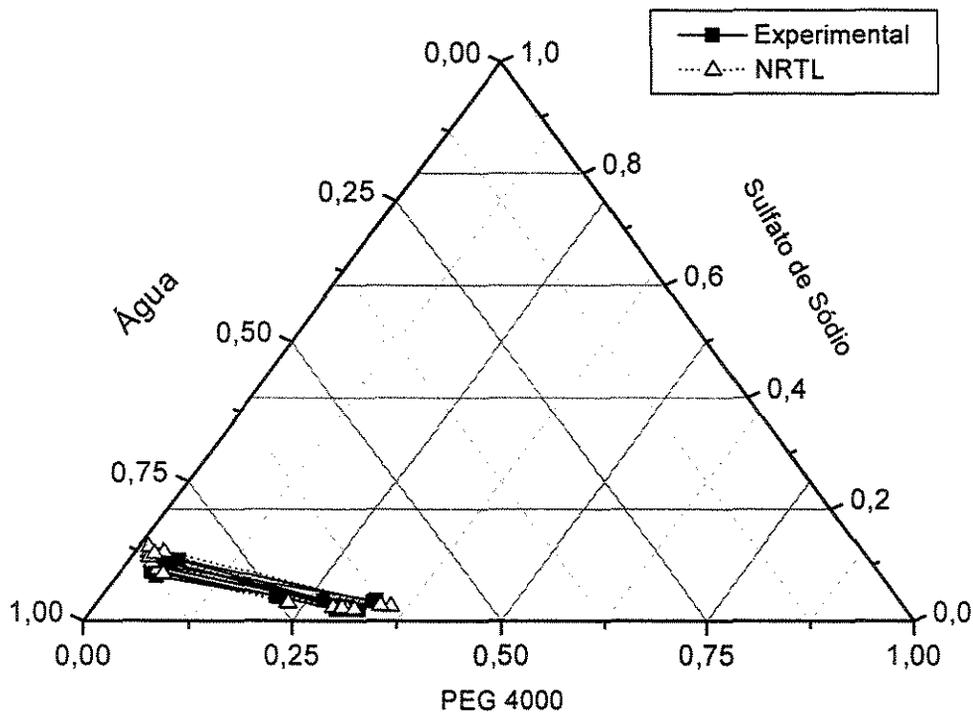


Figura 22. Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG4000/Na₂SO₄ pelo modelo NRTL

Tabela 21. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo NRTL

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
21,73	22,52	5,70	4,76	72,52	72,72	2,40	0,05	14,87	16,66	82,73	83,29	1,3300
21,87	22,25	5,61	4,81	72,52	72,95	0,79	0,06	15,53	16,53	83,68	83,42	0,6579
26,79	25,80	4,48	4,31	68,73	69,89	2,65	0,01	16,19	18,34	81,16	81,65	1,5363
30,84	30,98	3,91	3,68	65,25	65,34	4,26	2,77	18,76	18,34	76,98	78,66	0,7893
41,16	39,86	2,02	2,81	56,82	57,34	2,75	1,61	25,89	26,63	71,36	72,37	0,5366
48,53	50,93	1,56	1,96	49,91	47,11	8,62	5,82	33,80	35,77	57,58	58,23	1,2126
50,68	50,48	1,32	1,99	48,00	47,53	4,83	2,30	34,46	35,31	60,71	61,69	1,4521
52,61	53,67	1,25	1,79	46,14	44,54	5,34	3,93	38,17	39,74	56,49	57,26	0,8917
55,16	55,70	0,99	1,68	43,85	42,62	6,57	4,00	39,28	40,07	54,15	55,93	1,551
57,83	58,33	0,88	1,54	41,29	40,14	6,10	3,41	42,62	43,26	51,28	53,34	1,1230

*Dados experimentais de Duarte (1999)

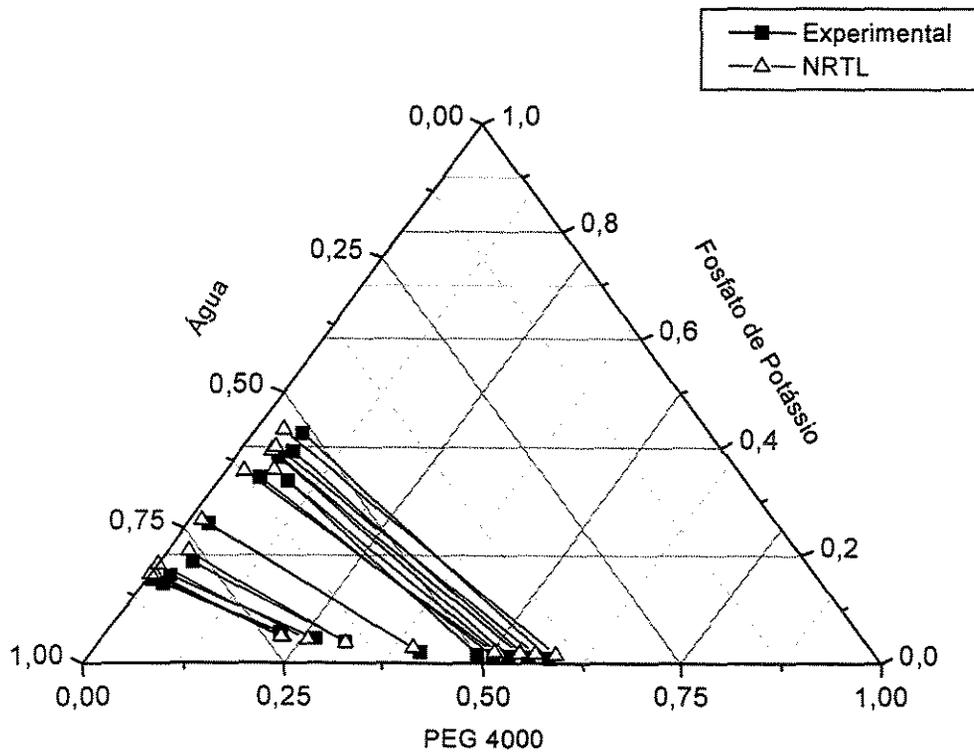


Figura 23 Dados experimentais e calculados de ELL de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄ pelo modelo NRTL

Novamente, os resultados obtidos pelo modelo de coeficiente de atividade NRTL são muito precisamente representados. Percebe-se que os desvios obtidos pelo método são sempre próximos de 1%, o que evidencia a boa correlação dos dados.

Pode-se verificar que o método de coeficiente de atividade NRTL foi capaz de representar os dados calculados muito precisamente. Isso demonstra que neste caso o ajuste pelo método NRTL é muito bom.

5.c-) Resultados Experimentais e da Literatura Correlacionados pelo Modelo UNIFAC-FV

Os dados a seguir foram obtidos experimentalmente neste trabalho para o sistema água/PEG/fosfato de potássio a 10°C, 15°C, 20°C e 30°C respectivamente, e também dados da literatura dos sistemas água/PEG 4000/fosfato de potássio de Duarte (1999) e água/PEG 4000/sulfato de sódio de Grossi (1999). Sendo que, foram correlacionados pelo modelo UNIFAC-FV, e nas Tabelas 22 à 27 são dados os valores calculados das composições através deste modelo.

Tabela 22. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 10°C pelo modelo UNIFAC-FV

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		δ %
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
14,06	17,54	3,87	2,11	82,07	80,35	2,11	2,86	21,55	18,45	76,34	78,69	14,38
17,12	21,35	2,96	1,61	79,92	77,04	2,78	3,77	21,48	18,39	75,74	77,84	18,71
18,37	22,92	2,86	1,56	78,77	75,52	2,97	4,03	21,53	18,43	75,50	77,54	12,76
20,17	25,16	2,71	1,48	77,12	73,36	3,24	4,40	21,59	18,48	75,17	77,12	12,70
20,65	25,76	2,67	1,46	76,68	72,78	3,31	4,49	21,60	18,49	75,09	77,02	12,91
20,95	26,14	2,65	1,44	76,40	72,42	3,36	4,56	21,62	18,51	75,02	76,93	19,74
21,37	26,66	2,62	1,43	76,01	71,91	3,42	4,64	21,63	18,52	74,95	76,84	13,85
21,41	26,71	2,62	1,43	75,97	71,86	3,43	4,66	21,63	18,52	74,94	76,82	14,36
21,85	27,26	2,58	1,41	75,57	71,33	3,49	4,74	21,65	18,80	74,86	76,46	20,57
21,90	27,32	2,58	1,41	75,52	71,27	3,50	4,75	21,65	18,80	74,85	76,45	13,74
23,37	29,15	3,47	1,89	73,16	68,96	3,72	5,05	21,70	18,84	74,58	76,11	15,65
23,41	29,20	2,46	1,34	74,13	69,46	3,73	5,06	21,70	18,84	74,57	76,10	21,74
24,33	30,35	2,40	1,31	73,27	68,34	3,87	5,25	21,74	18,87	74,39	75,88	15,33
26,03	31,47	2,27	1,24	71,70	67,29	4,12	5,59	21,80	18,92	74,08	75,49	17,93
30,17	32,29	1,98	1,08	67,85	66,63	4,75	6,45	21,95	19,06	73,30	74,49	16,94
31,22	33,42	1,56	0,85	67,22	65,73	4,59	6,23	22,06	19,15	73,35	74,62	16,41
31,81	34,05	1,88	1,03	66,31	64,92	5,00	6,79	22,02	19,12	72,98	74,09	19,25
37,58	40,23	1,52	0,83	60,90	58,94	5,88	7,98	22,26	19,33	71,86	72,69	18,45
38,40	41,10	1,47	0,80	60,13	58,10	6,00	8,14	22,29	19,35	71,71	72,51	15,46
42,09	45,05	1,27	0,69	56,64	54,26	6,58	8,93	22,46	19,50	70,96	71,57	20,48
43,39	46,45	1,20	0,65	55,41	52,90	6,79	9,22	22,52	19,55	70,69	71,23	18,68
48,69	52,12	0,94	0,51	50,37	47,37	7,67	10,41	22,78	19,77	69,55	69,82	21,79
48,96	52,41	1,00	0,55	50,04	47,04	7,71	10,46	22,80	19,79	69,49	69,75	14,25
49,53	53,02	0,84	0,46	49,63	46,52	7,47	10,14	22,78	19,77	69,75	70,09	14,37
52,48	56,18	0,77	0,42	46,75	43,40	8,32	11,29	22,99	19,96	68,69	68,75	15,28
56,99	61,00	1,00	0,55	42,01	38,45	9,08	12,32	23,24	20,18	67,68	67,50	14,67
61,25	65,56	0,45	0,25	38,30	34,19	10,00	13,57	23,57	20,46	66,43	65,97	17,48
63,16	67,61	0,39	0,21	36,45	32,18	10,40	14,12	23,71	20,58	65,89	65,30	16,74
59,00	73,86	0,24	0,13	30,76	26,01	11,77	15,98	24,23	21,04	64,00	62,98	14,96
73,98	79,19	0,13	0,01	25,89	20,80	12,51	16,98	25,49	22,13	62,00	60,89	15,52

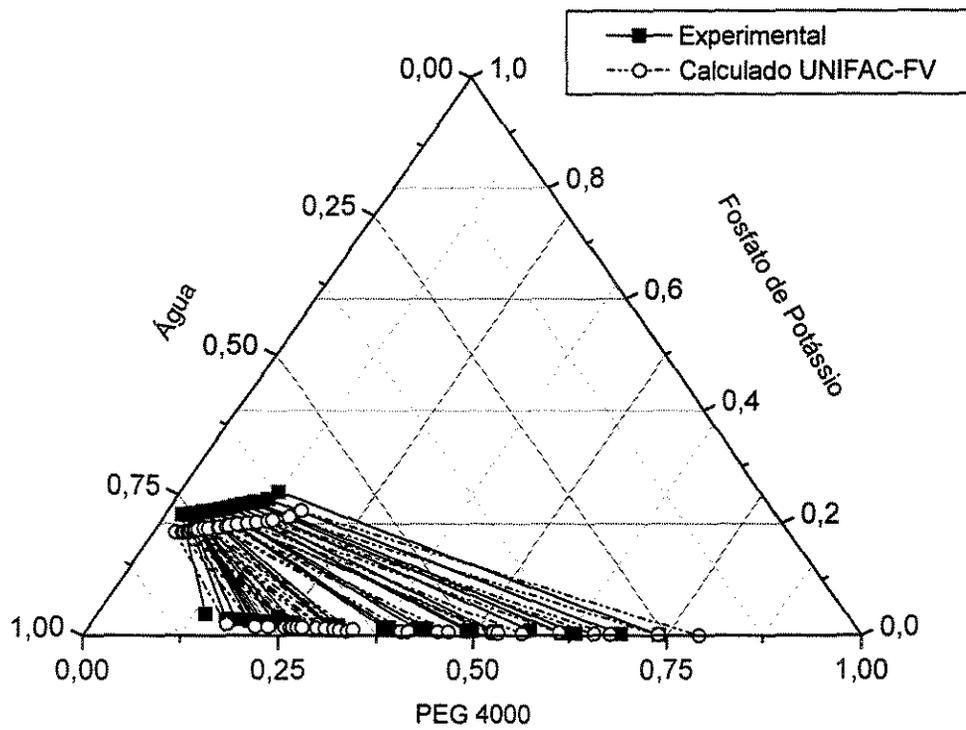


Figura 24. Dados experimentais e calculados de ELL a 10°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄ pelo modelo UNIFAC-FV

Tabela 23. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 15°C pelo modelo UNIFAC-FV

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
17,24	19,36	4,00	4,44	78,76	76,20	0,83	1,56	15,18	13,64	83,99	84,80	19,85
18,87	20,16	3,87	4,03	77,26	75,81	0,48	0,95	15,78	14,12	83,74	84,93	19,79
20,68	21,94	3,59	3,98	75,73	74,08	0,46	0,92	16,92	15,01	82,62	84,07	16,14
24,41	26,43	3,22	3,76	72,37	69,81	0,66	1,12	17,95	15,84	81,39	83,04	19,74
24,69	26,59	3,20	3,71	72,11	69,70	0,65	1,10	18,06	16,41	81,29	82,49	12,81
25,09	27,11	3,16	3,64	71,75	69,25	0,65	1,11	18,21	16,58	81,14	82,31	15,23
26,88	27,72	3,01	3,48	70,11	68,80	0,63	1,05	18,89	16,73	80,48	82,22	17,54
27,21	28,16	2,99	3,37	69,80	68,47	0,63	1,07	19,01	16,94	80,36	81,99	14,67
27,92	29,34	2,94	3,16	69,14	67,50	0,62	1,03	19,28	17,25	80,10	81,72	15,52
30,24	32,14	2,78	3,13	66,98	64,73	0,61	1,04	20,17	17,45	79,22	81,51	16,13
35,30	36,93	2,12	1,94	62,58	61,13	0,60	1,00	22,19	19,41	77,21	79,59	13,46
37,78	40,01	2,02	1,84	60,20	58,15	0,46	0,84	23,31	19,83	76,23	79,33	19,25
38,65	40,49	2,45	2,53	58,90	56,98	0,49	0,96	24,05	20,05	75,46	78,99	18,45
41,08	43,27	2,24	2,69	56,68	54,04	0,52	1,01	25,11	20,74	74,37	78,25	20,48
41,28	43,58	2,27	2,73	56,45	53,69	0,68	1,09	24,26	20,19	75,06	78,72	18,68
48,41	49,89	2,11	1,87	49,48	48,24	0,99	1,98	27,93	22,72	71,08	75,30	15,28

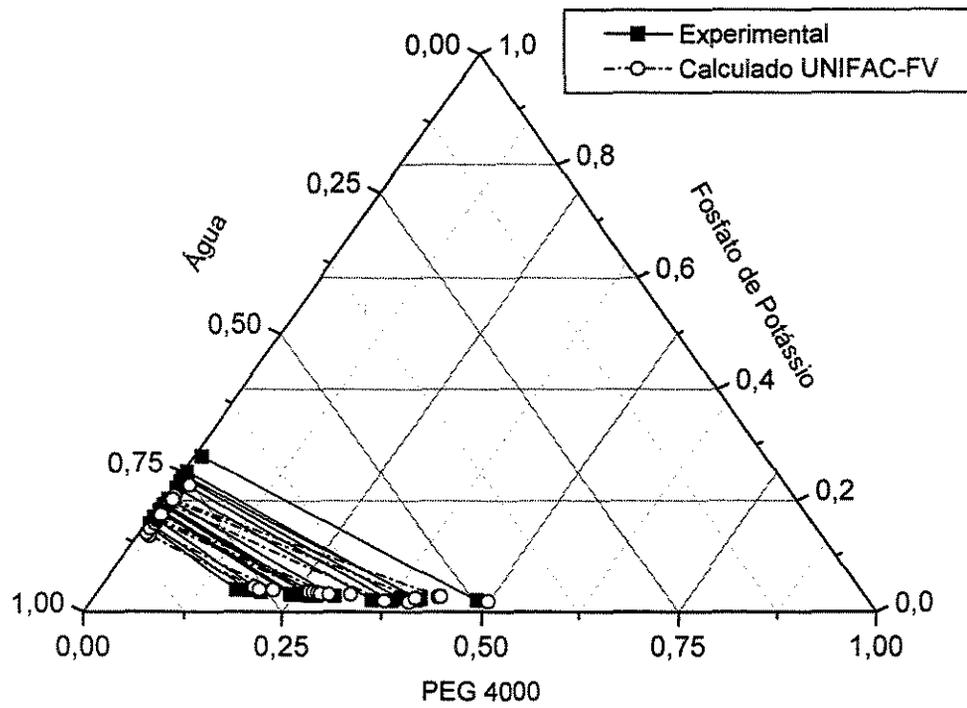


Figura 25. Dados experimentais e calculados de ELL a 15°C de $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pelo modelo UNIFAC-FV

Tabela 24. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 20°C pelo modelo UNIFAC-FV

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		δ %
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
18,55	15,13	3,70	4,27	77,75	80,60	0,13	0,00	14,80	15,13	85,07	84,87	15,28
18,87	16,37	3,87	3,97	77,26	79,66	0,23	0,00	15,78	16,04	83,99	83,96	14,38
20,68	19,45	3,59	3,76	75,73	76,79	0,13	0,00	16,92	17,29	82,95	82,71	18,71
21,69	20,72	3,44	3,64	74,87	75,64	0,10	0,00	17,58	17,87	82,32	82,13	20,18
23,39	21,48	3,22	3,58	73,39	74,94	0,06	0,00	18,72	19,14	81,22	80,86	12,76
23,60	21,97	3,20	3,41	73,20	74,62	0,06	0,00	18,86	19,28	81,08	80,72	12,70
23,90	22,06	3,16	3,38	72,94	74,56	0,05	0,00	19,07	19,47	80,88	80,53	12,91
25,02	22,87	2,98	3,29	72,00	73,84	0,08	0,00	21,56	21,94	78,36	78,06	15,33
25,30	23,45	2,86	3,14	71,84	73,41	0,50	0,00	20,37	20,76	79,13	79,24	17,93
25,60	23,73	3,01	3,17	71,73	73,10	0,03	0,00	20,00	20,65	79,97	79,35	16,94
26,04	24,36	2,93	3,09	71,03	72,55	0,03	0,00	20,54	20,95	79,43	79,05	19,42
26,85	25,04	3,03	3,22	70,12	71,74	0,03	0,00	21,35	21,83	78,62	78,17	14,37
27,70	26,38	2,76	3,01	69,48	70,61	0,02	0,00	21,76	22,02	78,22	77,98	15,65
31,28	29,88	2,47	2,96	66,25	67,16	0,08	0,00	24,26	24,77	75,66	75,23	20,78
31,78	30,29	2,45	2,84	65,77	66,87	0,41	0,00	26,15	26,37	73,44	73,63	13,48
32,16	31,11	2,41	2,72	65,43	66,17	0,10	0,00	24,90	25,88	75,00	74,12	13,74
33,94	31,59	2,64	2,83	63,42	65,58	0,47	0,00	26,51	26,93	73,02	73,07	18,56
35,01	33,97	2,24	2,61	62,75	63,42	0,19	0,00	26,94	27,41	72,87	72,59	16,41
36,62	34,74	2,51	2,95	60,87	62,31	0,66	0,00	28,29	28,85	71,05	71,15	19,74
37,03	35,84	2,14	2,77	60,83	61,39	0,01	0,00	28,38	28,99	71,61	71,01	18,68
39,45	38,37	2,39	2,64	58,16	58,99	0,99	0,00	30,17	31,15	68,84	68,85	21,79
39,86	38,91	2,01	2,23	58,13	58,86	0,12	0,00	30,41	31,29	69,47	68,71	14,25
40,34	39,71	1,99	2,19	57,67	58,10	0,05	0,00	30,75	31,54	69,20	68,46	17,76
41,06	40,49	2,10	2,39	56,84	57,12	0,54	0,00	32,40	32,86	67,06	67,14	12,81
45,63	43,77	1,98	2,16	52,39	54,07	0,24	0,00	35,47	35,97	64,29	64,03	14,36
48,11	46,46	1,93	2,08	49,96	51,46	0,12	0,00	37,17	38,35	62,71	61,65	20,48

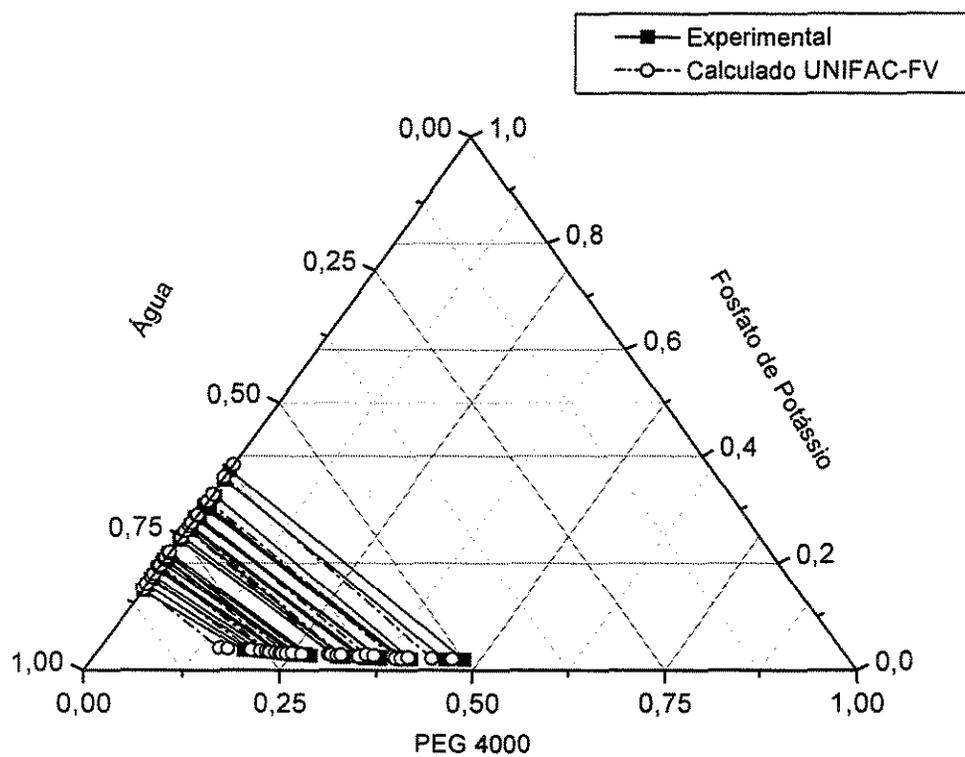


Figura 26. Dados experimentais e calculados de ELL a 20°C de H₂O/PEG4000/K₂HPO₄ pelo modelo UNIFAC-FV

Tabela 25. Dados experimentais e calculados de ELL de Água/PEG/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo UNIFAC-FV

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
PEG		Sal		Água		PEG		Sal		Água		δ %
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
21,81	27,08	4,45	5,12	73,74	67,80	1,58	1,60	15,95	12,16	82,47	86,24	24,13
23,71	28,15	4,01	4,95	72,28	66,90	1,42	2,20	15,81	16,00	82,77	81,80	15,23
24,15	27,03	3,96	3,29	71,89	69,68	1,27	1,57	16,87	17,12	81,86	81,31	17,54
24,97	27,18	3,69	3,98	71,34	68,84	1,17	3,35	17,22	15,57	81,61	81,08	12,33
25,65	26,20	3,56	40,1	70,79	69,79	1,01	2,00	17,48	15,65	81,51	82,35	14,67
26,38	27,23	3,05	3,80	70,57	68,97	0,99	1,90	17,74	16,10	81,27	82,00	19,25
26,75	27,50	4,51	5,18	68,74	67,32	2,65	2,96	16,19	15,33	81,16	81,71	20,57
30,91	36,31	3,30	4,57	65,79	59,12	0,79	2,37	19,48	18,86	79,73	78,77	17,48
31,37	35,52	2,95	3,96	65,68	60,52	0,76	1,22	19,28	18,70	79,96	80,08	16,74
31,66	35,36	2,84	3,92	65,50	60,72	0,67	1,17	19,78	18,98	79,55	79,85	14,96
32,86	34,95	2,36	3,64	64,78	61,41	0,60	1,37	20,24	19,27	79,16	79,36	15,52
34,51	33,67	3,01	3,98	62,48	62,35	0,65	1,41	20,32	18,68	79,03	79,91	18,45
35,62	32,29	2,64	2,23	61,74	65,48	0,61	3,15	21,30	17,42	78,09	79,43	19,45
38,90	30,15	2,69	2,17	58,41	67,68	0,52	3,20	22,58	18,71	76,90	78,09	20,11
42,24	40,01	2,30	1,77	55,53	58,22	0,47	0,98	23,91	23,12	75,62	76,78	15,97
43,33	41,12	2,43	1,96	54,24	56,92	0,43	1,14	24,36	23,37	75,21	75,49	16,13
43,83	46,35	2,11	1,41	54,06	52,24	0,43	1,16	24,55	23,85	75,02	74,99	14,25
44,68	45,28	2,34	1,89	52,98	52,83	0,41	1,54	24,90	23,90	74,69	74,56	13,46

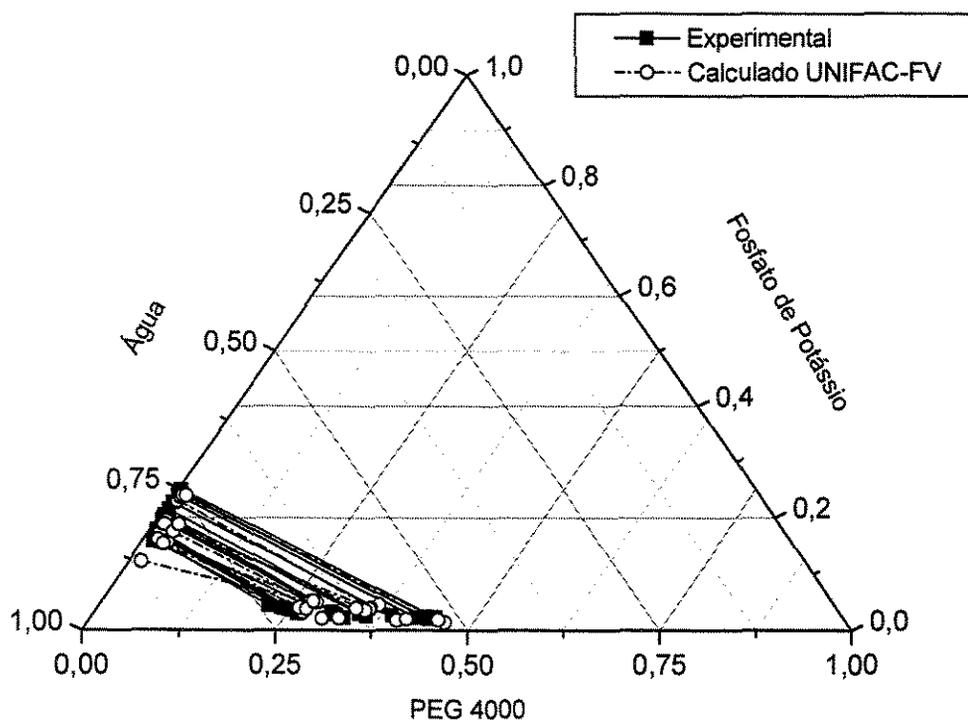


Figura 27. Dados experimentais e calculados de ELL a 30°C de $\text{H}_2\text{O}/\text{PEG4000}/\text{K}_2\text{HPO}_4$ pelo modelo UNIFAC-FV

Pode-se observar que, nos quatro sistemas, o ajuste dos dados computacionais pelo modelo de coeficiente de atividade Elbro-FV foi ruim. Os desvios obtidos estão aproximadamente entre 11% e 25%.

Observa-se também, que qualitativamente os gráficos poderiam até ser considerados bons, porém os dados obtidos não correspondem aos sistemas experimentais, sendo que seus desvios são relativamente altos. Pode-se, então, concluir que, apesar de qualitativamente os gráficos deixarem alguma dúvida sobre a representatividade dos dados, a sua análise numérica demonstra um desvio muito alto o que não representa quantitativamente os dados experimentais.

Tabela 26: Dados de frações mássicas obtidas para o sistema Água/PEG 4000/Fosfato de Potássio a 30°C pelo modelo UNIFAC-FV.

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
Sal		PEG		Água		Sal		PEG		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
5,80	5,61	21,36	24,87	72,84	69,52	12,34	13,08	5,15	0,64	82,51	86,28	15,35
5,72	3,73	21,73	35,67	72,55	60,60	14,87	14,99	2,40	3,25	82,73	81,76	12,68
5,61	4,48	21,87	29,14	72,52	66,38	15,53	13,81	0,79	2,37	83,68	83,82	15,22
3,91	3,24	30,84	36,24	65,25	60,52	18,76	18,99	4,26	1,50	76,98	79,51	25,36
2,83	3,91	36,39	34,69	60,78	61,40	22,38	17,49	0,57	3,25	77,05	79,26	17,66
2,02	1,32	41,16	54,98	56,82	43,70	25,89	31,91	2,75	3,97	71,36	64,12	15,23
1,56	2,02	48,53	47,35	49,91	50,63	33,8	22,29	8,62	2,41	57,58	75,30	18,70
1,32	5,72	50,68	24,64	48,00	69,94	34,46	12,34	4,83	2,05	60,71	85,61	15,46
1,25	2,83	52,61	39,84	46,14	57,33	38,17	20,18	5,34	0,43	56,49	79,39	16,59
0,99	5,80	55,16	24,36	43,85	69,84	39,28	10,29	6,57	4,89	54,15	84,82	11,24
0,91	0,99	56,76	59,37	42,33	39,64	40,15	36,56	9,03	5,26	50,82	58,18	15,41
0,88	1,25	57,83	56,29	41,29	42,46	42,62	35,81	6,10	4,69	51,28	59,50	20,58
3,24	4,51	33,84	34,12	62,92	61,37	20,33	18,69	1,80	1,32	77,87	79,99	18,69
4,48	5,15	26,79	27,54	68,74	67,31	16,19	11,81	2,65	2,34	81,16	85,85	15,60
3,73	4,02	32,16	34,25	64,11	61,73	17,55	15,72	3,87	3,25	78,58	81,03	16,22

*Dados experimentais de Duarte (1999)

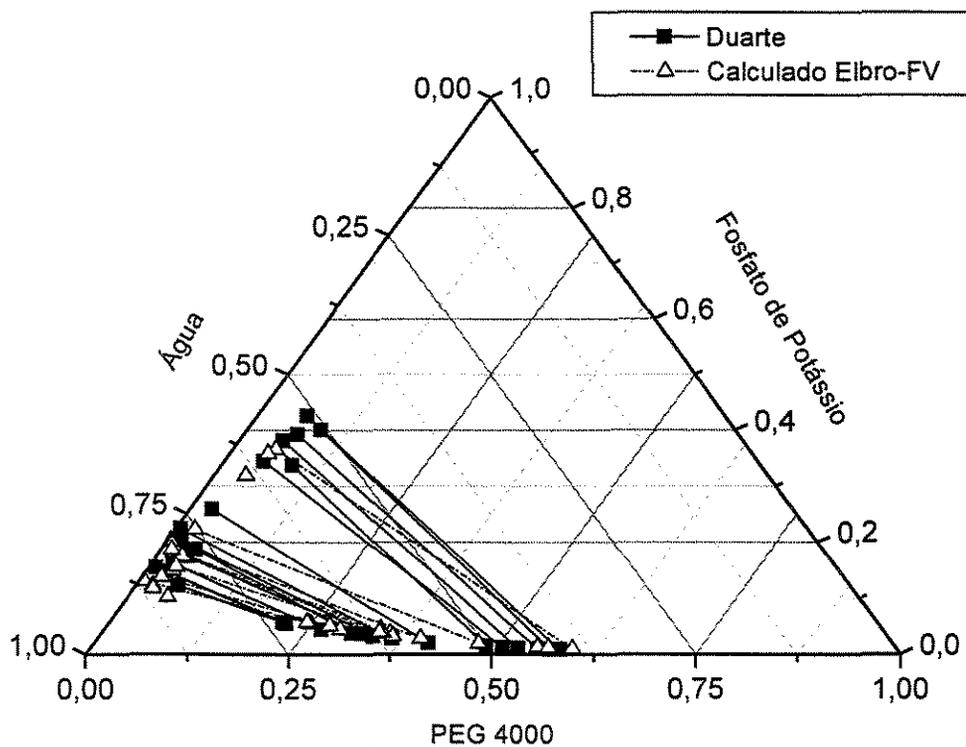


Figura 28: Diagrama de equilíbrio para o sistema PEG/Água/Sulfato de Sódio em coordenadas triangulares a 30°C para os dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC-FV.

Tabela 27: Dados de frações mássicas obtidas para o sistema Água/PEG 4000/Sulfato de Sódio a 30°C pelo modelo UNIFAC-FV.

Fase Superior (w/w)						Fase Inferior (w/w)						Desvio Médio
Sal		PEG		Água		Sal		PEG		Água		
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	δ %
2,00	0,13	29,40	63,23	68,70	36,64	9,10	7,48	3,80	0,00	87,2	92,52	19,22
3,50	0,17	33,00	64,15	63,60	35,68	11,70	10,51	3,10	0,00	85,3	89,49	17,25
2,00	0,15	32,00	63,66	66,00	36,20	10,90	9,11	5,80	0,00	83,4	90,89	18,20
4,20	0,14	21,30	63,36	74,50	36,50	8,80	8,07	3,60	0,00	87,5	91,93	23,33
1,90	0,16	34,00	63,78	64,10	36,06	10,40	9,50	12,2	0,00	77,5	90,50	18,25
2,90	0,14	28,60	63,43	68,60	36,43	9,60	8,33	3,90	0,00	86,5	91,66	19,57
4,40	0,13	20,80	63,27	74,80	36,60	7,90	7,68	4,70	0,00	87,4	92,32	23,54
2,00	0,15	31,20	63,56	66,50	36,29	10,30	8,80	5,00	0,00	84,6	91,20	18,42
1,60	0,40	53,70	69,80	44,70	29,81	21,20	20,83	10,7	0,00	68,1	79,17	10,97
2,60	0,17	37,90	64,03	59,50	35,80	10,30	10,20	9,60	0,00	80,1	89,80	15,46
2,80	0,22	42,50	65,15	54,70	34,64	13,30	12,79	6,90	0,00	79,8	87,21	13,07
3,70	0,16	26,90	63,79	69,40	36,05	10,90	9,53	3,30	0,00	85,8	90,47	20,48
2,60	0,14	30,50	63,45	66,90	36,41	9,80	8,41	3,50	0,00	86,7	91,59	18,51
3,70	0,16	33,30	63,79	63,00	36,05	10,00	9,53	3,50	0,00	86,5	90,47	16,83

*Dados experimentais de Grossi (1999)

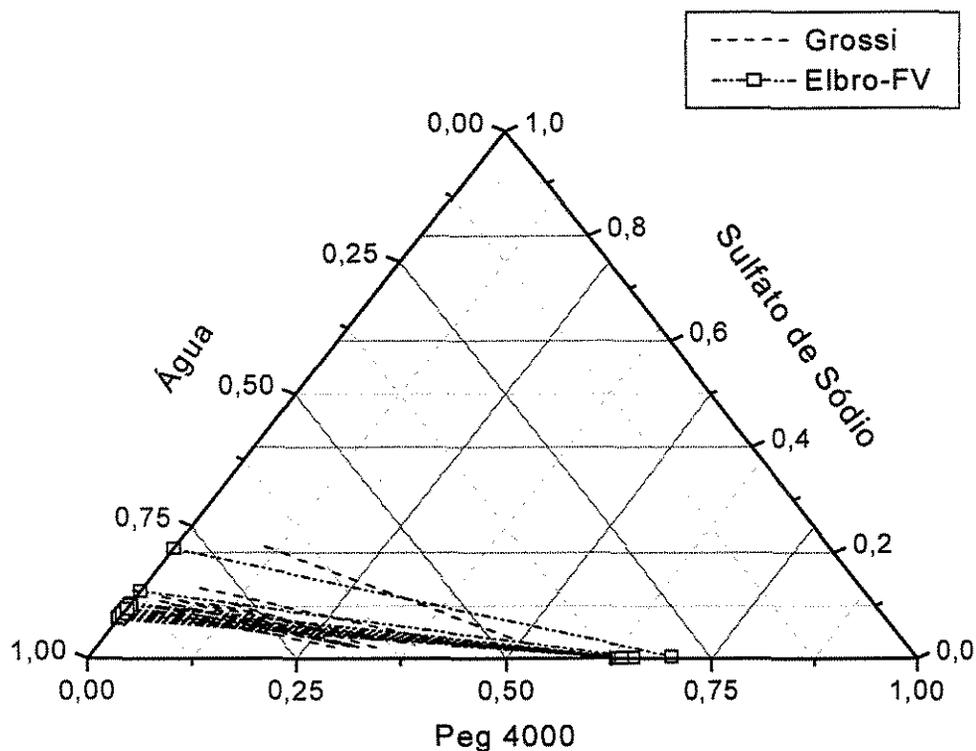


Figura 29: Diagrama de equilíbrio na forma ternária obtido confrontando os dados experimentais com os dados obtidos computacionalmente pelo modelo UNIFAC-FV para os sistemas contendo Água/Poliétileno-glicol/Fosfato de Potássio a 30°C.

Novamente, pode-se observar que nos dois sistemas o ajuste dos dados computacionais pelo modelo de coeficiente de atividade Elbro-FV foram ruins. Os desvios obtidos estão entre 10% e 25%.

Como visto anteriormente, o método de contribuição de grupo aqui utilizado não é capaz de representar sistemas contendo polímero e eletrólito. Provavelmente neste caso, seria necessária a inclusão de um termo capaz de prever com melhor qualidade a presença do sal no sistema. Isso pode ser feito com a adição de um termo que represente as forças intermoleculares eletrostáticas de longo alcance, característica de sistemas com sais.

Com isso pode-se concluir que o método de contribuição de grupo aqui utilizado não é capaz de representar apropriadamente sistemas contendo polímero e eletrólito. Provavelmente neste caso, seria necessário a inclusão de um termo capaz de prever com melhor qualidade a presença do sal no sistema.

5.d) Novos Parâmetros Estimados

Neste trabalho foram utilizados dados experimentais e da literatura para estimar novos parâmetros de interação molecular para o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e dados da literatura para estimar novos dados de interação de grupo para o modelo UNIFAC-Dortmund com um termo de volume livre ou ELBRO-FV

A seguir serão apresentados os parâmetros estimados através dos modelos NRTL e ELBRO-FV.

1. ELBRO-FV

Os parâmetros estruturais utilizados para cada grupo foram:

Tabela 28. Parâmetros estruturais UNIFAC

m/n	Grupo	R_k	Q_k	
1	CH ₂	0,6325	0,7081	Gmehling <i>et. al.</i> (1993)
2	OH	1,2302	0,8927	Gmehling <i>et. al.</i> (1993)
3	H ₂ O	1,7334	2,4561	Gmehling <i>et. al.</i> (1993)
4	CH ₂ CH ₂ O	1,5927	1,3200	Ninni <i>et. al.</i> (1999)
5	K ⁺	3,0000	3,0000	Santos <i>et. al.</i> (2000)
6	Na ⁺	3,0000	3,0000	Aznar <i>et. al.</i> (1998)
7	SO ₄ ⁻²	2,3138	1,3600	Achard <i>et. al.</i> (1994)
8	HPO ₄ ⁻³	0,5784	0,6949	Peng <i>et. al.</i> (1994)

Os parâmetros de interação de grupo referentes a equação 28 obtidos para os dois sistemas estão representados na Tabela 29:

Tabela 29. Parâmetros de interação energética dos grupos, UNIFAC

M	N	$a_{mn}^{(0)}$	$a_{nm}^{(0)}$	$a_{mn}^{(1)}$	$a_{nm}^{(1)}$
1	8	-5883,1	18246,0	-12,408	-12,507
2	8	-5180,2	-1082,8	10,228	-0,81916
3	8	-75200	-37273	1,6797	156,43
4	6	0,07301	-0,34244	-0,92657	0,87688
4	8	-21821,0	-3207,5	26,783	9,4997
6	8	-0,17746	8,4527	3,4056	-0,38066
4	6	-122,37	-396,37	-10,148	0,32322
4	7	-2082,5	440,72	-8,8468	-0,38215
6	7	395,84	-606,83	-20,826	-11,772

2. NRTL

Os parâmetros do modelo NRTL são calculados pelo método da máxima verossimilhança e aparecem na Tabela 30.

Tabela 30. Parâmetros energéticos de interação molecular e não-aleatoriedade

	A_{0ij}	A_{0ji}	A_{1ij}	A_{1ji}	α_{0ij}	α_{1ij}
PEG1000 / $MgSO_4$	1165,7	5999,9	4,7740	74,1322	0,45692	-0,00078
PEG1000 / H_2O	-1464,5	-5999,9	30,267	-14,993	0,46821	0,00056
$MgSO_4$ / H_2O	-1766,2	3058,1	-8,4499	2,8745	0,20002	0,00029
PEG2000 / Na_2CO_3	2353,7	4774,6	6,2540	-1,1322	0,49763	-0,00064
PEG2000 / H_2O	-2651,1	3634,7	11,223	7,3008	0,35819	0,00035
Na_2CO_3 / H_2O	-2467,1	2618,5	-6,4479	-26,135	0,13863	0,00021
PEG8000 / Na_2SO_4	4502,7	-2701,3	0,0	0,0	0,44788	0,0
PEG8000 / H_2O	-4877,6	2361,0	0,0	0,0	0,20000	0,0
Na_2SO_4 / H_2O	-2067,8	3452,0	0,0	0,0	0,20435	0,0
PEG4000 / Na_2SO_4	5946,5	975,64	0,0	0,0	0,43710	0,0
PEG4000 / H_2O	-3001,2	5527,8	25,003	76,838	0,20002	-0,0001
PEG4000 / K_2HPO_4	1723,9	-3074,7	109,50	17,992	0,31263	-0,00121
K_2HPO_4 / H_2O	-944,31	1194,7	9,3419	22,450	0,46999	0,0003

CAPÍTULO 6

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.a) Conclusões

Percebe-se que os dados preditos pelo programa desenvolvido, utilizando o método ELBRO-FV, não são muito confiáveis, apesar de erros entre 10% e 25% serem considerados bons para o método de contribuição de grupo. Isso se deve ao erro acumulado em cada grupo separadamente e como o polímero possui uma cadeia com um número elevado de grupos, isso acaba ocasionando um erro final acumulado aparentemente elevado. Atribuímos essa dificuldade, também, à falta de representação das forças intermoleculares eletrostáticas de longo alcance, características dos sistemas contendo sais.

Porém percebe-se pelos dados que os sistemas são muito bem representados pelo modelo de coeficiente de atividade NRTL. Os valores de desvios da composição experimental e dos dados calculados são em torno de 0,60%, o que demonstra a excelente representação dos sistemas.

A metodologia analítica empregada mostrou-se adequada e de fácil realização, com uma boa reprodutibilidade de resultados. A determinação da concentração de fosfato de potássio por titulação e de água por umidade em estufa são técnicas simples e disponíveis em qualquer laboratório.

O grande problema que a metodologia apresenta é a dificuldade de manter um padrão dos dados e tempo decorrido pelo sua utilização, pois por necessitar de titulação em sua análise, ocasiona erros decorrentes do instrumentador e o tempo da análise para cada linha de amarração limita o número de sistemas. Um exemplo disso são os dados de Grossi e Duarte que apesar de apresentarem um excelente resultado no modelo NRTL, tiveram um pior desempenho em relação aos outros dados utilizados pelo mesmo modelo, e um menor número de linhas de amarração, principalmente em relação a este trabalho que teve um tempo superior de apredizagem e retirada de dados.

A estimativa de parâmetros foi realizada pela minimização da função objetivo da máxima verossimilhança, que inclui as incertezas experimentais nas variáveis independentes.

Com esses parâmetros estimados, é possível correlacionar os dados pelos modelos ELBRO-FV e NRTL e os resultados serem expressos como desvios quadráticos médios entre as composições experimentais e calculadas das duas fases em equilíbrio.

6.b) Sugestões

Um modelo de representação dessas forças, junto com o fenômeno de hidratação dos íons, do tipo Debye-Hückel, está sendo desenvolvido para suprir esta deficiência. Trabalhos nesse sentido estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Equilíbrio de Fases, no Departamento de Processos Químicos, na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Novos dados experimentais devem ser obtidos, inclusive para sistemas polietilenoglicol/sal mais concentrados, que dificilmente são encontrados na literatura, permitindo, assim, uma nova forma de estudo destes sistemas, cuja aplicação em grande escala para processos de separação vem crescendo.

Também devem ser verificados dados experimentais para sistemas polietilenoglicol/sal em baixas concentrações, que não são encontrados na literatura.

Outras metodologias devem ser testadas como por exemplo a liofilização. Trabalhos nesse sentido estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Equilíbrio de Fases, no Departamento de Processos Químicos, na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Novos trabalhos envolvendo baixas temperaturas (entre 12 e 7°C), para poder determinar corretamente qual fenômeno está ocasionando a diminuição na solubilidade do sistema.

CAPÍTULO 7

7 - Referências Bibliográficas

- Albertsson, P-A "*Partition of Cell Particles and Macromolecules*", 1st ed. Interscience, New York, 1971.
- Albertsson, P-A "*Partition of Cell Particles and Macromolecules*", 3rd ed. Interscience, New York, 1986.
- Abrams, D.S. e J.M. Prausnitz, "*Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*", *AIChE J.*, 21 (1975), 116-128.
- Achard, C., Dussap, C.G., Gros, J.B., "*Representation of Vapor-Liquid-Equilibria in Water-Alcohol Electrolyte Mixtures With a Modified Unifac Group-Contribution Method*", *Fluid Phase Equilibria* 15 (1994) 71-89.

- Asenjo, J.A., Franco, T.T., Andrews, A.T. e Andrews, B.A. "*Biological for Recombinant Microorganisms and Animal Cells – New Strategies in Production and Recovery*", Eds. M. White, S. Veuveny and S. Shafferman, VHC Publisher, 1990..
- Aznar, M., "*Equilíbrio líquido-vapor de sistemas com eletrólitos via contribuição de grupo*", Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
- Aznar, M., "*Liqui-Liquid Equilibrium in Water-Ethanol-Alcohol-Salt Systems*", XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre (1998) 494.
- Bondi, A., "*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*", Wiley, New York, 1968.
- Cruz, J.L.; e Renon, H., "*A new thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration*", AIChE Journal, 24 (1978), 5 , 817-830,
- Dahl, S. e Macedo, E.A., "*The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria of mixtures with Strong Electrolytes*", Ind. Eng. Chem. Res.,31 (1992), 1195-1201.
- Derr, E.L. e C.H. Deal, "*Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters*" , Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 32 (1969), 44-51.
- Duarte, C.S.A., Iniciação Científica, FEQ/UNICAMP , Campinas, 1999.
- Elbro, H.S., A. Fredenslund e P. Rasmussen, "*A New Simple Equation for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions*". Macromolecules, 23 (1990), 4707-4714.
- Fanco, T.T., T. A . Andrews e J. A . Asenjo, "*Use of Chemically Modified Proteins to Study the Effect of a Single Protein Characteristics in Aqueous Two-Phase Systems. Effect of Surface Charge*". Biotech. Bioeng., 49 (1996), 300-308.

- Fredenslund, Aa., R.L. Jones e J.M. Prausnitz, "*Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Solutions*", AIChE J., 21 (1975), 1086-1099.
- Fredenslund, Aa., J. Gmehling e P.Rasmussen, "*Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC*", Elsevier, Amsterdam, 1977.
- Fredenslund, Aa., Rasmussen, P., "*Separations from Dilute-Solutions-Group-Contribution Methods*", Fluid Phase Equil., 27 (1986) 347-372.
- Fredenslund, Aa., Rasmussen, P., "*From UNIFAC to SUPERFAC and Back*", Fluid Phase Equil., 24, 1-2, (1985) 115-150.
- Gmehling, J; Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., "*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2*", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21 (1982), 118-127.
- Gmehling, J. e Weidlich, U., "*Results of a Modified UNIFAC Method for Alkane-Alcohol Systems*", Fluid Phase Equilibria, 27 (1986), 171-180.
- Gmehling, J., Tiegs, D., Knipp, U., "*A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods*", Fluid Phase Equil., 1990, 54, 147-165; 1990, 59, 337-338 (correction).
- Gmehling, J; Li, J.; Schiller, M. "*A modified UNIFAC model. 2 Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties*". Ind. Eng. Chem. Res. v. 32, p. 178-193, 1993.
- Greve, A. e M.R.Kula, "*Recycling of Salts in Partition Protein Extraction*", J.Chem. Tech. Biotech., 50 (1991), 27-42.
- Grossi, F.R., Iniciação Científica, FEQ/UNICAMP , Campinas, 1999.
- Guggenheim, E., "*Mixtures*", Clarendon Press, Oxford, 1952.
- Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., "*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 5*", Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991), 2355-2358.

- Herskowitz, M. And Gottlieb, M., "*UNIFAC Group Contribution Method for Silicone Compounds*", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 20 (1981), 407-409.
- Kikic, I., Alessi, P., Rasmussen, P., Fredenslund, A., "*On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models*", Can. J. Chem. Eng., 58 (1980), 253-258.
- Kikic, I.; Fermeglia, M. "*UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems*", Chemical Engineering Science, v. 2, n. 11, p. 2775-2780, 1991.
- Kojima, K. e K. Tochigi, "*Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the Asog Method*", Elsevier/Kodansha, Tokyo, 1979.
- Kula, M.R., "*Trends and Future Prospects of Aqueous Two-Phase Extraction*", Bioseparation, 1 (1990), 181-189.
- Langmuir, I., "*The Distribution and Orientation of Molecules*", 3rd Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1925.
- Larsen, B. L.; Rasmussen, P. E Fredenslund, A. "*A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing*", Ind. Eng. Chem. Res. v 26, p 2274-2286, 1987.
- Lee, X., Diamond, A.D. e Hsu, J.T., "*Equilibrium Phase Behavior of Polyethylene-glicol/Potassium Phosphate/Water Two-phase System at 4°C*", Journal of Chemical Eng. Data, 35: 420-423, 1990.
- Macedo, E.A., Weidlich, U., Gmehling, J., Rasmussen, P., "*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 3*", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 22 (1983), 676-678.
- Ninni, L., Camargo, M.S., Meirelles, A.J.A., "*Water Activity in Poly(Ethylene Glicol) Aqueous Solutions*", Thermochemica Acta, 1-2 (1999) 169-176.
- Peng, Q., Zongcheng, L., Yigui, L., "*Thermodynamics of Potassium Hydrogen Phosphate - Potassium Dihydrogen Phosphate - Polyethylene Glycol Aqueous Two - Phase Systems*", Fluid Phase Equilibria, 95 (1994) 341-357.

- Renon, H. e J.M. Prausnitz, "*Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*", *AIChE J.*, 14 (1968), 135-144.
- Santos, G. R., "*Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos*", Tese Mestrado, DPQ/FEQ/UNICAMP, Campinas, 1999.
- Santos, G.R., d'Ávila, S.G., Aznar, M. "*Salt effect of KBr on the liquid-liquid equilibrium of the water/ethanol/1-pentanol system*". *Braz. J. Chem. Eng.*, 17 (2000), 4-7.
- Silva, L.H.M., "*Equilíbrio de Fases em Sistemas Aquosos PEG/Fosfato de Potássio*", Tese de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas, 1994.
- Skjøld-Jorgensen, S., Rasmussen, P., e Fredenslund, A., "*On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models*", *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980), 2389-2403.
- Skjøld-Jorgensen, S., Rasmussen, P.; e Fredenslund, A., "*On The Concentration Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models*", *Chem. Eng. Sci.*, 37 (1982), 99-111.
- Skjøld-Jorgensen, S., "*Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group Contribution Equation of State*", *Fluid Phase Equilibria*, 16 (1984), 317-351.
- Skjøld-Jorgensen, S., "*Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations Over Wide Ranges of Temperature and Pressure up to 30 Mpa*", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988), 110-118.
- Sé, R.A.G. e M. Aznar, "*Prediction of Phase Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Water + Poly(Ethylene Glycol) + Salt*", II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Florianópolis – SC, vol. I (1999), 718.
- Stragevitch, L., D'Ávila, S.G., "*Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Phase Equilibrium Data*", *Braz. J. Chem. Eng.*, 14, 41-52, 1997.

- Stragevitch, L. “*Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não-eletrólitos*”, Campinas, 1997, XXXp. Tese (doutor em Eng. Química.) - Faculdade de Eng. Química. Universidade Estadual de Campinas.
- Tiegs, D, Gmehling, J., Rasmussen, P., e Fredenslund, Aa., “*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 4*”, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 159-161.
- Tochigi, K., Kojima, K., Fredenslund, Aa., “*Prediction of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria Using the UNIFAC, Modified UNIFAC, and GC-EOS Models*”, Fluid Phase Equil., 25 (2) 231-235, 1986.
- Van Krevelen, D.W., “*Properties of Polymers: their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*”, Elsevier, Amsterdam (1990).
- Weidlich, U. e Gmehling, J. “*A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞* ”, Ind. Eng. Chem. Res. v 26, p 1372-1381, 1987.
- Wilson, G.M. and Deal, C.H., 1962. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1: 20-23.
- Wilson, G.M., “*Vapor-Liquid Equilibria. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*”, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), 127-130.
- Wu, H.S. e Sandler, S.I. “*Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications*”, Ind. Eng. Chem. Res. v 30, p 881-889, 1991.
- Wu, H.S.; Sandler, S.I. “*Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 2. Test of new group in UNIFAC*”, Ind. Eng. Chem. Res. v. 30, p 889-897, 1991
- Zarkarian, J.A., Anderson, F.E., Boyd, J.A., Prausnitz, J.M., “*UNIFAC Parameters from Gas-Liquid Chromatographic Data*”, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 18 (1979), 657-661.