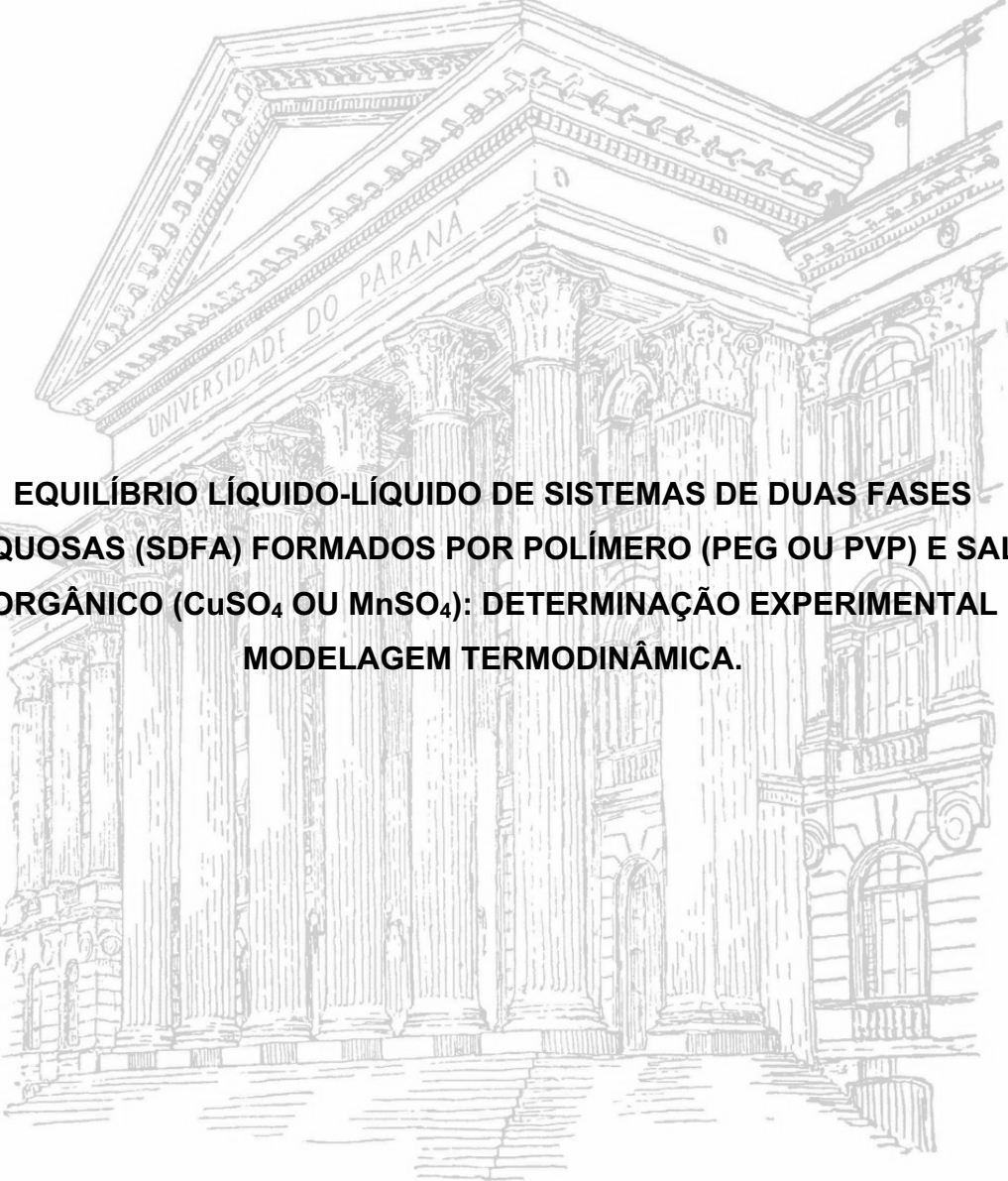


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FILIPE HOBI BORDÓN SOSA



**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS DE DUAS FASES
AQUOSAS (SDFA) FORMADOS POR POLÍMERO (PEG OU PVP) E SAL
INORGÂNICO (CuSO_4 OU MnSO_4): DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E
MODELAGEM TERMODINÂMICA.**

CURITIBA
2017

FILIFE HOBI BORDÓN SOSA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS DE DUAS FASES
AQUOSAS (SDFA) FORMADOS POR POLÍMERO (PEG OU PVP) E SAL
INORGÂNICO (CuSO_4 OU MnSO_4): DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E
MODELAGEM TERMODINÂMICA.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Termodinâmica Aplicada e Engenharia de Processos de Separação, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. Mafrá

CURITIBA
2017

S715e

Sosa, Filipe Hobi Bordón

Equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas (SDFA) formados por polímero (PEG ou PVP) e sal inorgânico (CuSO₄ ou MnSO₄): determinação experimental e modelagem termodinâmica / Filipe Hobi Bordón Sosa. – Curitiba, 2017.

134 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Orientador: Marcos Rogério Mafra .

Bibliografia: p. 100-106.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Polímeros. 3. Termodinâmica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Marcos Rogério . III. Título.

CDD: 660.2



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FILIPE HOBI BORDÓN SOSA** intitulada: **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas (SDFA) formados por polímeros (PEG ou PVP) e sal inorgânico (CuSO_4 ou MnSO_4): Determinação experimental e modelagem termodinâmica**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

CURITIBA, 03 de Fevereiro de 2017.

MARCOS ROGÉRIO MAFRA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

RODRIGO CORRÊA BASSO

Avaliador Externo (UNIFAL)

CARLOS TSHIO YAMAMOTO

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico esse trabalho a minha Mãe, Margarete, que não está mais entre nós, pelo menos fisicamente, meu Pai Mariano, meu Irmão Diego e a minha querida avó Antônia por todo apoio, dedicação e carinho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mariano e Margarete (in memorian), pelo incentivo dado em todas as escolhas de minha vida, pelo amor e carinho dedicados durante toda a minha vida. Ao meu irmão, Diego, por está do meu lado todas as horas difíceis, transformando minhas lágrimas em sorrisos. A minha avó e segunda mãe, Antônia, por ter me acompanhado em todos os momentos desta caminhada, sempre com palavras de carinho e incentivo. Ao meu tio Renato por todo apoio e incentivo dado, além das longas conversas pelo Facetime™. Aos familiares, pela compreensão da minha ausência neste longo período. Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos R. Mafra pelo exemplo de profissionalismo, pela orientação e acima de tudo pela amizade. A Daniela de Araújo Sampaio por todo ensinamento passado, pela paciência de me explicar tudo e por todo apoio que deu para a definição do meu tema, além da amizade. A Fabiane Farias, por me aguentar nos momentos de desesperos e por sempre estar ali para me ajudar a corrigir meus textos, além da grande amizade. Aos meus amigos conquistados na Mestrado, Anelize, Carol, Tâmisa, Elaine, Thiago, Danielle e Vanessa que me proporcionaram muitos momentos de alegria e sincera amizade, e que nos momentos difíceis durante esses dois anos de caminhada pude me confortar e apoiar para seguir em frente. Com certeza todos deixarão muitas saudades. E, a todos os amigos que se fizeram presente nas horas boas e ruins, compartilhando alegrias e me incentivando. À coordenação do PPGEQ e o CNPQ/CAPES pelo suporte financeiro.

“A única forma de estar verdadeiramente satisfeito é fazer o que você acredita que seja um bom trabalho”.

(Steve Jobs)

RESUMO

Os sistemas de duas fases aquosas (SDFA) são uma alternativa aos sistemas de extração líquido-líquido convencionais. Estes são formados através da adição de soluções aquosas de dois polímeros solúveis em água, ou um polímero solúvel em água e um componente de baixa massa molar, tal como sais inorgânicos. Para aplicações industriais, sistemas formados por polímero, sal e água são de maior preferência, uma vez, que apresentam baixa viscosidade, menor custo e menor tempo de separação de fase. O conhecimento do comportamento termodinâmico destes sistemas é de fundamental importância para o projeto de unidades de extração. Este trabalho teve como objetivo levantar dados experimentais e realizar a modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido (ELL) dos sistemas de duas fases aquosas (SDFA) de PEG 2.000 e 6.000 + CuSO₄ + H₂O, PEG 2.000, 4.000 e 6.000 + MnSO₄ + H₂O e PVP 10.000 e 40.000 + MnSO₄ + H₂O em diferentes temperaturas (298,15, 318,15 e 338,15 K) utilizando o método de ponto de névoa. Os dados de equilíbrio obtidos para os SDFA demonstraram que o aumento de temperatura e da massa molar do polímero resultam em um aumento da região de duas fases dos sistemas, em um aumento da inclinação e do comprimento das linhas de amarração. Na análise do efeito de *salting-out* os sistemas compostos por sulfato de manganês obtiveram os maiores valores de coeficiente de *salting-out* devido à maior cosmotropicidade do cátion Mn²⁺. A substituição do polímero PEG pela polivinilpirrolidona (PVP) nos SDFA também foi avaliada. Os ajustes dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram eficazes para os sistemas formados por PEG, para os sistemas composto por PVP somente o UNIQUAC foi eficiente.

Palavras Chaves: Sistemas de duas Fases Aquosas, Salting-out, Sais cosmotrópicos, NRTL e UNIQUAC.

ABSTRACT

Aqueous two-phase systems (ATPS) are an alternative to conventional liquid-liquid extraction systems. These are formed by the addition of aqueous solutions of two water soluble polymers, or a water soluble polymer and a low molar mass component, such as inorganic salts. For industrial applications, systems formed by polymer + salt + water are more favorite, once, they have low viscosity, lower cost and less time of phase separation. The knowledge of the thermodynamic behavior of these systems is of fundamental importance for the design of extraction units. The objective of this work was to obtain experimental data and thermodynamic modeling the liquid-liquid equilibrium (LLE) of aqueous two-phase systems of PEG 2,000 and 6,000 + CuSO₄ + H₂O, PEG 2,000, 4,000 and 6,000 + MnSO₄ + H₂O and PVP 10,000 e 40,000 + MnSO₄ + H₂O at different temperatures (298.15, 318.15 and 338.15 K) using the cloud point method. The equilibrium data obtained for SDFAs demonstrated that the increase in temperature and molar mass of the polymer results in an increase of the two-phase region of the systems in an increase of the slope and length of the tie-lines. In the analysis of the salting-out effect the systems composed of manganese sulfate obtained the highest values of the salting-out coefficient due, to the higher cosmotropicity of the cation Mn²⁺. The substitution of PEG polymer by polyvinylpyrrolidone (PVP) in SDFA was also evaluated. The adjustments of the thermodynamic models NRTL and UNIQUAC were effective for the systems formed by PEG, for systems composed of PVP only UNIQUAC was efficient.

Keywords: Aqueous Two-Phase Systems, Salting-out, Cosmotropic Salts, NRTL and UNIQUAC.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR GENÉRICA DO POLIETILENOGLICOL (PEG).....	26
FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR GENÉRICA DO POLIVINILPIRROLIDONA (PVP).....	26
FIGURA 3 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....	40
FIGURA 4 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO: REATOR ENCAMISADO (1), AGITADOR MAGNÉTICO (2), BANHO TERMOSTÁTICO COM CIRCULAÇÃO DE ÁGUA (3), SAÍDA DE ÁGUA DO REATOR (4) e ENTRADA DE ÁGUA NO REATOR (5).....	44
FIGURA 5 - CURVA BINODAL OBTIDA EXPERIMENTALMENTE E CALCULADA PELO MODELO PROPOSTO POR MERCHUK (1998) PARA O SISTEMA PEG 1.000 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + ÁGUA A 298,15 K.....	52
FIGURA 6 – LINHAS DE AMARRAÇÃO CALCULADAS PELO MÉTODO DE MERCHUK E PELOS MÉTODOS ANALÍTICOS (CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E REFRACTOMETRIA)	55
FIGURA 7 - LINHAS DE AMARRAÇÃO CALCULADAS PELO MÉTODO DE MERCHUK E PELO MÉTODO DE TERMOGRAVIMETRIA.....	57
FIGURA 8 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + CuSO ₄ + ÁGUA... EM (A) T=298,15, (B) 318,15 E (C) 338,15 K.....	58
FIGURA 9 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + MnSO ₄ + ÁGUA EM (A) T=298,15, (B) 318,15 E (C) 338,15 K.....	59
FIGURA 10 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO E POR CLAROS ET AL. (2014) PARA OS SISTEMAS PEG + CuSO ₄ +ÁGUA EM T=298,15 K.....	61
FIGURA 11 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + CuSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.(A) PEG 2.000 e (B) PEG 6.000.....	62

FIGURA 12 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K. PEG 2.000 (A), PEG 4.000 (B) E PEG 6.000 (C).....	63
FIGURA 13 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG 2.000 + CuSO ₄ + ÁGUA (A) E PEG 6.000 + CuSO ₄ + ÁGUA (B) NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	65
FIGURA 14 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + CuSO ₄ + ÁGUA EM (A) T = 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15 K E PEG 6.000 + CuSO ₄ + ÁGUA EM (D) T = 298,15; (E) 318,15 E (F) 338,15 K.	67
FIGURA 15 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS (A) PEG 2.000 + MnSO ₄ +ÁGUA, (B) PEG 4.000 + MnSO ₄ +ÁGUA E (C) PEG 6.000 + MnSO ₄ +ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	70
FIGURA 16 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM (A) T = 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15 K , PEG 4.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM (D) T = 298,15; (E) 318,15 E (F) 338,15 K E PEG 6.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM (G) T = 298,15; (H) 318,15 E (I) 338,15 K.....	73
FIGURA 17 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PVP10.000 E 40.000 + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.	79
FIGURA 18 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS (A) PVP10.000 + MnSO ₄ + ÁGUA E (B) PVP10.000 + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	80
FIGURA 19 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PVP 10.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM (A) T = 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15 K, PVP 40.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM (D) T = 298,15; (E) 318,15 E (F) 338,15 K....	82

FIGURA 20 – GRÁFICO DE SETSCHENOW PARA OS SISTEMAS PEG (2.000 E 6.000) + CuSO ₄ + ÁGUA E PEG (2.000, 4.000 E 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15K.....	86
FIGURA 21 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG (2.000, 4.000 E 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA E PVP (10.000 E 40.000) + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE (A) 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15K.....	89
FIGURA 22 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO NRTL PARA OS SISTEMAS (A) PEG 2000 e (B) 6.000 + CuSO ₄ + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	93
FIGURA 23 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO UNIQUAC PARA OS SISTEMAS PEG (A) 2.000 e (B) 6.000 + CuSO ₄ + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	94
FIGURA 24 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO UNIQUAC PARA OS SISTEMAS PVP 10.000 (A) E 40.000 (B) + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	96
FIGURA 25 - CURVA DE CALIBRAÇÃO O PARA SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES A 298,15 K ..	112
FIGURA 26 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA SOLUÇÃO DE PEG 2000 EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES A 298,15 K.....	112
FIGURA 27 - TERMOGRAMA DA FASE FUNDO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DOS SISTEMAS FORMADO PRO PVP 40.000 + MnSO ₄ + ÁGUA A 298,15 K.....	122
FIGURA 28 - TERMOGRAMA DA FASE TOPO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DOS SISTEMAS FORMADO PRO PVP 40.000 + MnSO ₄ + ÁGUA A 298,15 K.....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – LISTA DOS SISTEMAS QUE FORAM ESTUDADOS PARA EXECUÇÃO DESTE PROJETO	43
TABELA 2 - DADOS DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA PEG 1000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + ÁGUA EM T = 298,15 K	53
TABELA 3 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) E CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PEG 1000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H ₂ O A 298,15 K....	53
TABELA 4 - DADOS DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA PEG 2.000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + ÁGUA EM T = 298,15 K	55
TABELA 5 - DADOS DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA PVP40.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM T = 298,15 K	56
TABELA 6 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 2.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	66
TABELA 7 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	66
TABELA 8 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DE MERCHUK (EQUAÇÃO 3.1) PARA AS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA PEG (2.000 e 6.000) + CuSO_4 + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	69
TABELA 9 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) PARA O SISTEMA PEG 2.000 e 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS..	69
TABELA 10 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PEG 2.000 e 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	70
TABELA 11 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 2.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	71

TABELA 12 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 4.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	72
TABELA 13 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 6.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	73
TABELA 14 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DE MERCHUK (EQUAÇÃO 3.1) PARA AS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA PEG (2.000 E 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	77
TABELA 15 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) PARA O SISTEMA PEG (2.000,4000 e 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	77
TABELA 16 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PEG (2.000, 4.000 e 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	77
TABELA 17 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PVP 10.000+ MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	81
TABELA 18 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PVP 40.000+ MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	82
TABELA 19 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DE MERCHUK (EQUAÇÃO 3.7) PARA AS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA PVP (10.000 E 40.000) + MnSO ₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	85
TABELA 20 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) PARA O SISTEMA PVP (10.000 E 40.000) + MnSO ₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	85

TABELA 21 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PVP (10.000 E 40.000) + MnSO ₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	85
TABELA 22 - PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A EQUAÇÃO DE SETSCHENOW, REGRESSÃO LINEAR (R ²) PARA AS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS PEG (2.000 E 6.000) + CuSO ₄ + ÁGUA (3) E PEG (2.000 4.000 E 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	87
TABELA 23 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE HIDRATAÇÃO PARA OS ÍONS DE MANGANÊS E DE COBRE.....	88
TABELA 24 – PARÂMETROS DE VOLUME (R) E SUPERFÍCIE DE ÁREA (Q) UTILIZADOS NO MODELO UNIQUAC.	90
TABELA 25 - PARÂMETROS AJUSTADOS NO MODELO NRTL PARA O SISTEMA PEG (2000 E 6000) + CuSO ₄ + ÁGUA e PEG (2.000,4.000 E 6.000) + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	91
TABELA 26 - PARÂMETROS AJUSTADOS NO MODELO UNIQUAC PARA O SISTEMA PEG (2000 E 6000) + CuSO ₄ + ÁGUA E PEG (2000,4000 E 6000) + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.	91
TABELA 27 - PARÂMETROS AJUSTADOS NO MODELO UNIQUAC PARA O SISTEMA PVP 10.000/40.000 + MnSO ₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	92
TABELA 28 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 1.000 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + ÁGUA A 298,15 K.	113
TABELA 29 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 2.000 + CuSO ₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	114
TABELA 30 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 6.000 + CuSO ₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	115
TABELA 31 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 2.000 + MnSO ₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	116
TABELA 32 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 4.000 + MnSO ₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	117

TABELA 33 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 6.000 + MnSO ₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	119
TABELA 34 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PVP 10.000+ MnSO ₄ +ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K	120
TABELA 35 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PVP 40.000+MnSO ₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.....	121
TABELA 36 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ CuSO ₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.	123
TABELA 37- COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ CuSO ₄ +H ₂ O EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	124
TABELA 38 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ MnSO ₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.	125
TABELA 39 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 4.000+ MnSO ₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.	126
TABELA 40 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ MnSO ₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.	127
TABELA 41 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ CuSO ₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.	128
TABELA 42 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ CuSO ₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.	129

TABELA 43 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ MnSO ₄ ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	130
TABELA 44- COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 4.000+ MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	131
TABELA 45 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	132
TABELA 46 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PVP 10.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	133
TABELA 47 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PVP 40.000 + MnSO ₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Sulfato de Amônio

C – Concentração

calc – Calculado

CLA – Comprimento da linha de Amarração

comb – Combinatório

CuSO_4 - Sulfato de Cobre II

ELL – Equilíbrio Líquido-Líquido

exp – Experimental

F - Fundo

FO – Função Objetivo

ILA – Inclinação da linha de amarração

LI – Líquido Iônico

M – Mistura

MM – Massa molar

MnSO_4 - Sulfato de Manganês II

NRTL – Non-random two-liquid

PEG – Polietilenoglicol

PEO - Poli(óxido de etileno)

PVP - Polivinilpirrolidona

res – Residual

rmsd - Root-mean-square deviation (desvio médio quadrático)

SDFA – Sistema de duas fases aquosas

T - Topo

TM – Marca registrada

UNIQUAC – UNIversal QUAsiChemical

X – fração mássica de sal

Y – fração mássica de polímero

α - razão entre a massa da fase de topo e da massa da fase de fundo

σ – condutividade elétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1. APLICAÇÃO DO SISTEMA DE DUAS FASES AQUOSAS.....	23
2.2. SISTEMA DE DUAS FASES AQUOSAS.....	23
2.3. SISTEMA POLÍMERO/SAL.....	27
2.4. EQUILÍBRIO DE FASES.....	28
2.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	30
2.6. ESTADO DA ARTE.....	34
2.7. EFEITO SALTING-OUT - EQUAÇÃO SETSCHENOW.....	36
2.8. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1. ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....	39
3.2. SISTEMAS ESTUDADOS.....	43
3.3. OBTENÇÃO DAS CURVAS BINODAIS.....	43
3.4. OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO.....	45
3.5. ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS.....	47
3.6. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	50
4.1.1. Validação do aparato experimental para obtenção das curvas binodais e linhas de amarração.....	50
4.1.2. Validação do método gravimétrico de Merchuk para sistema composto por PEG.....	53
4.1.3. Validação do método gravimétrico de Merchuk para sistema composto por PVP.....	56
4.2. SISTEMAS DE DUAS FASES AQUOSAS COMPOSTO POR PEG.....	57

4.2.1.Efeito da massa molar do PEG na região de duas fases dos sistemas...	57
4.2.2.Efeito da temperatura na região de duas fases dos sistemas	61
4.2.3.Efeito da temperatura e da massa molar do PEG nas linhas de amarração	64
4.3. SISTEMAS DE DUAS FASES AQUOSAS COMPOSTO POR PVP.....	78
4.3.1.Efeito da massa molar do PVP na região de duas fases dos sistemas ...	78
4.3.2.Efeito da temperatura na região de duas fases dos sistemas nos SDFA.	79
4.3.3.Efeito da temperatura e da massa molar do PVP nas linhas de amarração	80
4.4. EFEITO DE <i>SALTING-OUT</i> DO SAL NOS DIFERENTES SISTEMAS	86
4.5. EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE PEG POR PVP	88
4.6. MODELAGEM TERMODINÂMICA	90
5. CONCLUSÃO	98
6. REFERÊNCIAS	100
APÊNDICE A – PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS	107
APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO	112
APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS	113
APÊNDICE D - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS	122
APÊNDICE E - COMPOSIÇÕES DAS FASES OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELOS MODELOS NRTL E UNIQUAC	123

1. INTRODUÇÃO

Sistemas formados por duas ou mais fases líquidas em equilíbrio termodinâmico são amplamente utilizados na extração e purificação de compostos presentes em diversos processos tecnológicos. Entretanto muitas espécies de fontes biológicas como proteínas, organelas e enzimas podem sofrer desnaturação e conseqüentemente perda de atividade biológica nestes processos.

Um método alternativo para se purificar/extrair estas biomoléculas são os sistemas de duas fases aquosas (SDFA). Os SDFA proporcionam a estes compostos um ambiente menos agressivo, visto que as fases que compõe o sistema são ricas em água. Trabalhos recentes têm sugerido o uso de SDFA aplicados para separação de íons metálicos, componentes fenólicos, proteínas, dentre outras moléculas. Os SDFA são geralmente formados por uma combinação de soluções de polímero/polímero, polímero/sal inorgânico ou sal/sal em uma concentração próxima a crítica.

A separação de fases nos sistemas de duas fases aquosas composto por polímero/sal deve-se ao efeito do eletrólito (sal) na solubilidade do não eletrólito (polímero), que resulta em um fenômeno denominado de *salting-out*.

Em relação a questões de custo econômico do processo deve-se levar em consideração o custo dos componentes constituintes de cada fase e sua possível recuperação. Essa afirmação favorece a escolha de sistemas de duas fases aquosas formados por polímeros e sais inorgânicos em relação aos sistemas formados por polímero/polímero, visto que estes sistemas tem a vantagem de possuir menor viscosidade e requererem também um menor tempo de separação de fases. O polímero de maior uso em SDFA é o polietilenoglicol (PEG). Entretanto, estudos recentes têm sugerido que o processo de extração em SDFA pode ter suas características aperfeiçoadas com a utilização de outros polímeros como a polivinilpirrolidona (PVP), pelo seu baixo custo e estabilidade.

O emprego do SDFA para extração de compostos de origem biológica em escala industrial é dependente das condições operacionais do sistema de

separação. Neste sentido, o conhecimento dos dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido dos SDFA é de extrema importância para o projeto dessas unidades. A eficiência do processo, por sua vez, é diretamente dependente da escolha dos componentes formadores de fases e do conhecimento do equilíbrio termodinâmico de fases do sistema. Outro fator de influência nos processos de extração é a sua viscosidade, que está diretamente relacionada com a massa molar (MM) do polímero utilizado, assim, quanto maior for a MM do polímero maior será a viscosidade da fase aquosa rica neste componente.

Na literatura são relatados trabalhos que avaliam individualmente a influência da temperatura e da massa molar do polietilenoglicol (PEG) no equilíbrio líquido-líquido (ELL). Poucos trabalhos avaliam estas influências simultaneamente, bem como o comportamento do sistema com a substituição do PEG por PVP. Ademais, diferentemente dos trabalhos já disponíveis na literatura, nos quais os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) são pouco considerados e a consistência termodinâmica não é avaliada, neste trabalho um destaque será dado para os dados de ELL, para a verificação da consistência termodinâmica e para a modelagem termodinâmica dos sistemas em questão.

Neste sentido este trabalho tem como objetivo determinar o comportamento de fases de SDFA empregando os polímeros polietilenoglicol, PEG, e polivinilpirrolidona, PVP, e os sais sulfato de cobre II e sulfato de manganês II. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- 1** - Validação das metodologias utilizadas para a obtenção dos dados de equilíbrio de SDFA.
- 2** - Obtenção de dados de equilíbrio (curvas binodais e linhas de amarração) dos SDFA compostos por sal inorgânico + polímero + água.
- 3** - Avaliação da influência da temperatura, MM do polímero e do sal nos sistemas de SDFA.
- 4** - Avaliação da influência da substituição do PEG por PVP nos dados de equilíbrio dos SDFA.
- 5** - Modelagem termodinâmicas dos dados obtidos experimentalmente.
- 6** - Avaliação da eficácia da modelagem termodinâmica.

A estrutura deste trabalho está dividida em seis capítulos, incluindo-se esta Introdução (capítulo 1). No segundo capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre os sistemas de duas fases aquosas, modelagem termodinâmica e o estado da arte. No terceiro capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões dos dados obtidos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões. No sexto capítulo são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na realização deste trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentadas informações disponíveis na literatura referentes aos assuntos abordados neste trabalho. Esta fundamentação contempla conteúdos acerca dos seguintes temas: equilíbrio de fases, os sistemas de duas fases aquosas, os modelos termodinâmicos que foram utilizados para a modelagem dos sistemas, os diagramas de fases e por fim o estado da arte para o tema em questão.

2.1. APLICAÇÃO DO SISTEMA DE DUAS FASES AQUOSAS

A aplicação dos sistemas de duas fases aquosas para a partição de espécies foi iniciada por Albertsson (1956), que investigou a separação de partículas biológicas de origem vegetal em um sistema composto por água, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 e polietilenoglicol. A partir dos resultados de Albertsson (1956) inúmeros estudos sugeriram quanto a avaliar a aplicação destes sistemas aquosos na separação das mais diversas moléculas.

Os primeiros registros da aplicação do sistema de duas fases aquosas (SDFA) em extração de metais ocorreram em meados da década de 1980, sendo Zvarova et al. (1984) pioneiro nesta aplicação estudando a partição dos metais radionuclídeos como ^{22}Na e ^{42}K , por exemplo. A aplicação de SDFA para a partição de íons metálicos, proporciona que outros sistemas compostos por sais que tornam o meio inadequado para partição de biomoléculas (sulfato de cobre, por exemplo) possam ser estudados com este propósito.

Atualmente poucos trabalhos são realizados com o intuito de aplicar os SDFA à partição de íons metálicos, quando comparados com aqueles aplicados à separação de biomoléculas (ZASLAVSKY, 1995). No entanto, as vantagens apresentadas por este sistema têm incentivado novas pesquisas científicas sobre a partição de íons metálicos, o que possibilita sua aplicação a amostras de interesse industrial e ambiental (ISHII et al. 2004).

2.2. SISTEMA DE DUAS FASES AQUOSAS

Os sistemas de duas fases aquosas (SDFA) são descritos de forma geral

como sistemas de duas fases líquidas imiscíveis que coexistem em equilíbrio, cujo solvente principal é a água (ZASLAVSKY, 1995). Esta definição, aparentemente um tanto vaga, exclui os sistemas tradicionais formados por água e solventes orgânicos (hidrocarbonetos cíclicos ou aromáticos, álcoois de cadeia longa entre outros) e os torna únicos. Em geral, apresentam grande quantidade de água em ambas as fases, fazendo com que sejam meios pouco agressivos a biomoléculas como enzimas, por exemplo (MA et al. 2005).

Os mecanismos envolvidos na formação e separação das fases aquosas são extremamente complexos, porém podem ser simplificados baseados na entalpia de hidratação e no saldo líquido de entropia. Embora os dois principais componentes das SDFAs sejam primordialmente hidrofílicos, a entalpia de hidratação entre tais componentes é diferente. Desta forma, dois cenários termodinâmicos são possíveis. Se a quantidade de energia no sistema for superior a diferença líquida entre o valor da entropia e da entalpia de hidratação, os dois principais componentes podem coexistir em uma única fase (sistema homogêneo). Caso contrário, a separação dos dois constituintes é energeticamente favorecida, promovendo a formação de duas fases (sistema heterogêneo) (BENAVIDES, RITO-PALOMARES E ASENJO, 2011).

Os sistemas de duas fases aquosas são geralmente formados por uma combinação de soluções de polímero/polímero, polímero/sal inorgânico ou sal/sal em uma concentração próxima a crítica. A eficácia relativa de separação de fases de cada sal é correlacionada conforme a série de Hofmeister, a qual corresponde a uma classificação dos íons presentes nos sais com base na sua capacidade de causar o efeito *salting-out* (ANANTHAPADMANABHAN E GODDARD, 1987). O fenômeno de *salting-out* pode ser definido como a diminuição de solubilidade e consequente precipitação de um soluto quando é adicionado um outro soluto (sal) à solução devido ao efeito do eletrólito na solubilidade do não eletrólito.

Na eficácia relativa de separação de fases, o ânion apresenta maior contribuição se comparado ao cátion na determinação da habilidade de formação de fases de cada sal em particular. Os ânions multivalentes, tais como HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} , por exemplo, são mais eficazes em induzir a separação

de fases com o polímero polietilenoglicol (PEG). Segundo Silve et al. (2013) a capacidade dos íons de diferentes sais em induzir a formação dos sistemas de duas fases aquosas pode ser amplamente explicada pela série de Hofmeister, com algumas exceções, como no caso do ion Li^+ , por exemplo.

Em relação ao polímero, Bolar, Belur e Iyyaswami (2013) determinaram o coeficiente de partição da enzima pela razão do valor de atividade da enzima na fase topo e fundo e verificaram menores coeficientes de partição com o aumento da massa molecular do PEG. Sampaio et al. (2016) demonstraram em seu estudo que quanto maior a massa molar do PEG menor a concentração de sal exigida para se conseguir a separação de fase.

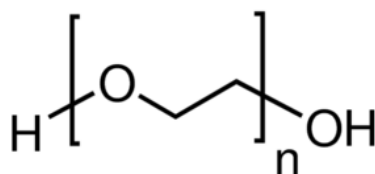
Os SDFA baseados em combinação de polímero/sal possuem diversas aplicações como, por exemplo, separação, concentração e fracionamento de solutos e partículas biológicas, tais como proteínas (DREYER E KRAGL, 2008). Além disso, são utilizados na distribuição seletiva e separação de espécies de íons metálicos (BRIDGES, GUTOWSKI E ROGERS, 1996).

Para extrações em grande escala, os SDFA polímero/sal são considerados mais vantajosos devido à sua maior seletividade, menor viscosidade, menor custo, rápida separação de fase e disponibilidade de separadores comerciais, que permitem uma separação mais rápida e contínua. (CASCONI, ANDREWS E ASENJO, 1991).

O polietilenoglicol (PEG) é o polímero clássico utilizado nos SDFA (polímero-sal), o qual também é conhecido como poli(óxido de etileno) (PEO) ou (óxido de etileno) (FIGURA 1). O PEG é um poliéter sintético disponível em uma ampla gama de massas molares. Materiais com massa molar inferior a 100.000 são geralmente chamados de PEG, enquanto que os polímeros de massa molar superior são classificados como PEOs.

O PEG possui caráter não tóxico, podendo ser encontrado em cosméticos, alimentos e produtos farmacêuticos. A ação suave de PEG sobre a atividade biológica dos componentes celulares explica o sucesso deste polímero em aplicações biotecnológicas como por exemplo na separação de macromoléculas biológicas, por exemplo. (ANNUNZIATA et al. 2002).

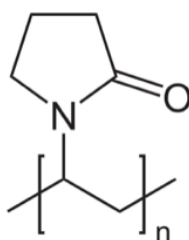
FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR GENÉRICA DO POLIETILENOGLICOL (PEG).



FONTE: Sigma-Aldrich (2017)

Outro polímero recentemente estudado para a substituição do PEG nos SDFAs (polímero-sal) é a polivinilpirrolidona (PVP). Wang et al. (2012) avaliaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas composto por PVP e sais de amônio. Taghi, Zafarani-Moattar e Zaferanloo (2014) estudaram o sistema composto por PVP e sulfato de sódio em diversas temperaturas. O PVP é um polímero vinílico formado por unidades repetidas da vinilpirrolidona (FIGURA 2).

FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR GENÉRICA DO POLIVINILPIRROLIDONA (PVP).



FONTE: Sigma-Aldrich (2017)

O PVP possui alta solubilidade em água e quando seco apresenta-se como um pó de aspecto floculento, sendo capaz de absorver quase 20 % (m/m) de seu peso seco em água. Este polímero é utilizado em diversos produtos da indústria cosmética, como pastas de dentes, xampu e géis para os cabelos. Por ser um composto inerte em nosso organismo e não absorvido também compõe diversos medicamentos como excipiente.

As propriedades detalhadas dos componentes puros, polímeros e sais, que serão utilizados neste projeto encontram-se no Apêndice A.

2.3. SISTEMA POLÍMERO/SAL

O sistema de duas fases aquosas mais comumente utilizado é o constituído de polímero/sal/água. Em comparação com os sistemas tradicionais que envolvem misturas de duas soluções aquosas poliméricas, os sistemas polímero/sal se destacam por possuírem menor viscosidade, menor tempo de separação de fases e sobretudo, elevada seletividade na separação de moléculas com base na solubilidade (AZIMAIE, 2010). Estes fatores possibilitam uma maior aplicação em escala industrial (FRANCO, ANDREWS E ANSEJO, 1996). Devido ao seu baixo custo, o polímero mais utilizado é o polietilenoglicol (PEG), que ainda apresenta as vantagens de fácil manipulação além de ser não inflamável e não tóxico (GRABER, 2004). Recentemente, outro polímero solúvel em água, a polivinilpirrolidona (PVP), esta sendo utilizada como alternativa ao PEG para sistema de separação de biomoléculas (ZAFARANI-MOATTAR E SADEGHI, 2005). O PVP é uma alternativa com custo baixo, apresentando estabilidade e grande potencial para extração em larga escala.

Em relação ao efeito da massa molar do polímero, Malpiedi (2008), em diferentes estudos, observou que quanto maior a massa molar do polímero a segregação das fases ocorre com maior facilidade resultando em aumento da região bifásica. Este fato está relacionado à maior hidrofobicidade dos polímeros de maior massa molar, o que favorece a atuação do efeito *salting-out* (SADEGHI E JAHANI, 2012).

Tubío et al. (2005), verificaram que em sistemas aquosos compostos pelo sal citrato de sódio e PEG, de diferentes massas molares, que as curvas binodais se tornaram assimétricas e mais próximas da origem com o aumento da massa molecular do PEG, e conseqüentemente menores concentrações de PEG eram necessárias para que ocorresse a separação de fases. Resultados semelhantes foram obtidos por Zafarani-Moattar e Sadeghi (2001) para sistemas aquosos contendo polietilenoglicol e sais inorgânicos.

A temperatura é outro parâmetro frequentemente estudado para os sistemas formados por polímeros, sais e água (JIMENEZ E GALLEGUILLOS,

2011). Maiores temperaturas causam uma maior exposição dos grupos hidrofóbicos das macromoléculas de PEG resultando em áreas bifásicas maiores (AMID, MANAPA E MUSTAFA, 2013).

Sé e Aznar (2002) avaliaram o efeito da temperatura em sistemas PEG 4.000 + fosfato de potássio + água, entre (283,15 e 303,15 K) e verificaram que a elevação da temperatura provocou um aumento tanto da inclinação quanto do comprimento das linhas de amarração. Sadeghi (2005) obteve resultados semelhantes para sistemas compostos por PVP + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. De acordo com Zafarani-Moattar e Sadeghi (2001), esse efeito ocorre porque as composições das fases no equilíbrio mudam com a variação de temperatura. O aumento da temperatura dos sistemas de duas fases aquosas PEG + sal, causa um aumento da concentração de PEG na fase superior e uma diminuição da concentração de sal na fase inferior. A atração entre as moléculas de PEG aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a interação entre as moléculas de PEG e as moléculas de água diminui.

2.4. EQUILÍBRIO DE FASES

Na termodinâmica o termo equilíbrio é utilizado não somente para representar a ausência de mudanças das propriedades das substâncias em relação ao tempo, mas também a ausência de qualquer tendência para mudanças em uma escala macroscópica, em outras palavras, um sistema em equilíbrio é aquele que se mantém em condições nas quais não há tendência para ocorrer uma modificação de estado (SMITH, 2007).

O critério geral de equilíbrio de fases afirma que a condição de equilíbrio entre múltiplas fases, na mesma temperatura e pressão, está satisfeita quando o potencial químico de cada espécie química presente no sistema é o mesmo em todas as fases (equação 2.1). Desta forma, para π fases e N espécies químicas tem-se (SMITH, 2007):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi (i = 1, 2, \dots, N) \quad 2.1$$

Outra forma do critério geral de equilíbrio de fases é obtida ao se introduzir a fugacidade, uma propriedade que toma lugar do potencial químico

sem apresentar suas características menos desejáveis, sendo uma propriedade que pode ser fisicamente determinada através dos dados de temperatura e pressão do sistema. Sendo assim, sistemas de múltiplas fases, com temperatura e pressão constantes, estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases (equação 2.2).

$$i = \hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 2.2$$

A fugacidade, \hat{f}_i , se relaciona com o coeficiente de atividade, γ , através da equação 2.3 :

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i^0} \quad 2.3$$

Onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i na solução, \hat{f}_i é a fugacidade da espécie i em solução, x_i é a fração molar do componente i e \hat{f}_i^0 é a fugacidade da espécie i pura na mesma temperatura e pressão do sistema. O coeficiente de atividade se relaciona com a energia de Gibbs parcial molar em excesso G_i^E através da equação 2.4.

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad 2.4$$

Como $\ln \gamma_i$ é uma propriedade parcial em relação a G^E/RT , pode-se escrever a relação como apresentado na equação 2.5.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad 2.5$$

De acordo com o equilíbrio de fases para as fases α e β tem-se a seguinte relação.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad 2.6$$

Introduzindo os coeficientes de atividade da espécie i em cada fase no critério de equilíbrio tem-se:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha \hat{f}_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \hat{f}_i^\beta \quad 2.7$$

Considerando que o estado de referência do componente i é o mesmo, 2.8

independentemente da fase, simplifica-se a:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta$$

A equação (2.8) os coeficientes de atividade do componente i para ambas as fases α e β , são calculados na mesma função a partir da energia livre de Gibbs molar em excesso G^E (equação 2.5). Assim, em um sistema líquido-líquido contendo n componentes tem-se que:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \quad 2.9$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \quad 2.10$$

Na obtenção dos coeficientes de atividade é necessária a construção de expressões nas quais se obtém G^E como função resultante da composição, temperatura e pressão do sistema. Entretanto, para misturas líquidas a pressões baixas e moderadas, o efeito da temperatura e composição são desprezíveis. As funções de G^E são expressas por expansões algébricas nas quais seus parâmetros são obtidos por meio do ajuste a dados experimentais. Alguns dos modelos de G^E mais empregados serão detalhados mais adiante.

2.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Na termodinâmica molecular, o comportamento de soluções líquidas está baseado na teoria da composição local. Este conceito estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma determinada molécula não é igual à composição da mistura. Isto ocorre devido à diferença no tamanho e da energia de interação da molécula. Wilson (1962) propôs o primeiro modelo baseado no conceito de composição local, ou seja, a hipótese de que as moléculas não se acomodam aleatoriamente e sim são ordenadas devido às forças intermoleculares. O modelo de Wilson (equação 2.11) tem como desvantagem o fato de não possuir capacidade de prever imiscibilidade da fase líquida. (SMITH, 2000).

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad 2.11(a)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{\left[\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right]} \quad 2.11(b)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_j}{v_i} e^{\left[\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right]} \quad 2.11(c)$$

Onde v_i é o volume molar líquido do componente i puro e Λ_{ij} são as energias de interação entre as moléculas.

A teoria da composição local também foi utilizada por Renon & Prausnitz (1968) para o desenvolvimento do modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*). Esse modelo, diferentemente do modelo de Wilson pode ser aplicado a sistemas parcialmente miscíveis, outra característica desse modelo é o fato de possuir três parâmetros ajustáveis ($g_{ij} - g_{ii}; g_{ji} - g_{jj}; \alpha_{ij}$), enquanto no modelo de Wilson só possui dois (Λ_{ij} e Λ_{ji}).

O modelo NRTL (equação 2.12) tem boa aplicabilidade em diversos sistemas, mas exige que os dados experimentais utilizados nos ajustes dos parâmetros possuam grande precisão devido a existência de 3 parâmetros a serem ajustados.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad 2.12(a)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad 2.12(b)$$

Onde N representa o número de componentes do sistema, x_i a fração molar e, τ_{ji} e G_{ji} representados pelas seguintes equações:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}$$

Da mesma forma que a equação de Wilson, o modelo UNIQUAC proposto por Abrams e Prausnitz (1975) e o modelor NRTL, estão baseados na não randomicidade das misturas. Esse modelo tem como principal vantagem representar sistemas parcialmente miscíveis e possuir somente dois parâmetros a serem ajustado (equação 2.13).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C = \ln \gamma_i^R \quad 2.13(a)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j^* \tau_{ji} \right) + q_i^* - q_i^* \sum_j \frac{\theta_j^*}{\sum_k \theta_k^* \tau_{kj}} \quad 2.13(b)$$

Onde as frações de segmento, ϕ_i^* , e as frações de área, θ_i e θ_i^* estão dadas

por:

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad 2.13(c)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad 2.13(d)$$

$$\theta_i^* = \frac{\dot{q}_i x_i}{\sum_j \dot{q}_j x_j} \quad 2.13(e)$$

Onde:

$$l_j = \frac{Z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad 2.13(f)$$

e $q = q^*$, exceto para água, metanol e etanol.

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad 2.13(g)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad 2.13(h)$$

Essa nova teoria surgiu baseada na não randomicidade das misturas, e ficou conhecida como *universal quasi-chemical* (UNIQUAC). Nesta teoria foi proposto que a energia livre de Gibbs de excesso é composta por dois termos, o termo combinatorial que relaciona a contribuição entrópica (tamanho das moléculas) e o termo residual que relaciona a contribuição entálpica (forças intermoleculares).

A partir do modelo UNIQUAC foi desenvolvido o método UNIFAC (*UNIQuac Functional-group Activity Coefficient*), através do qual os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuições de vários grupos que formam as moléculas de uma solução. O modelo UNIFAC (equação 2.14) (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) é conhecido como sendo um método de contribuição de grupos. Este método é fundamental, pois contribui com a necessidade de se fazer estimativas de propriedades termodinâmicas quando não é possível obter dados experimentais.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad 2.14(a)$$

O termo combinatorial é descrito conforme a equação 2.14(b):

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - v_i + \ln v_i - 5q_i \left(1 - \frac{v_i}{F_i} + \ln \left(\frac{v_i}{F_i} \right) \right) \quad 2.14(b)$$

O parâmetro V_i pode ser calculado pelo emprego do volume relativo de van der Walls para diferentes grupos. Para o modelo UNIFAC o valor de V_i é obtido pela equação 2.14 (c) o valor de F_i pela equação 2.14(d).

$$v_i^* = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad 2.14(c)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad 2.14(d)$$

Os parâmetros r_i e q_i (para cada molécula i presente na mistura) são calculados como a soma dos parâmetros de volume e área superficial do grupo R_k e Q_k obtidos na literatura (GMEHLING et al., 1993).

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad 2.14(e)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad 2.14(f)$$

Onde $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k que compõe a molécula i . A parte residual pode ser expressa conforme a equação 2.14(g).

$$\ln \gamma_i^{Ri} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad 2.14(g)$$

Onde Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo residual e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k referente a solução contendo somente moléculas do tipo i . A expressão que representa Γ_k é dado por :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad 2.14(h)$$

Os valores de θ_m e X_m são calculados pelas seguintes equações:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad 2.14(i)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(i)} x_j} \quad 2.14(j)$$

Sendo x_j a fração molar do componente j na mistura e $v_n^{(i)}$ a quantidade do grupo n na molécula j . A equação de Ψ para o modelo UNIFAC puro é representado pela equação 2.38.

$$\Psi_{nm} = \exp\left(\frac{\alpha_{nm}}{T}\right) \quad 2.14(k)$$

O parâmetro de energia (α_{nm}) é uma constante tabelada, obtido através de ajustes com dados experimentais.

Neste trabalho serão utilizados os modelos de NRTL e UNIQUAC, os quais já foram previamente aplicados de forma eficiente na modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio dos sistemas de duas fases aquosas composto por polímero e sal inorgânico por Ferreira, Lima e Santos, (2014) e Graber et al. (2007) para o modelo NRTL e Jimenez e Galleguillos, (2011), Barrueto et al. (2015) e Haghtalab e Mokhtarani (2001) para o modelo UNIQUAC.

2.6. ESTADO DA ARTE

Claros et al. (2014) avaliaram o efeito de diversas temperaturas sobre a curva binodal e linhas de amarração do sistema formado por PEG 4.000 + CuSO₄ + água e verificaram que um aumento da temperatura resulta em uma expansão da região de duas fases. Esses autores também realizaram a modelagem termodinâmicas dos dados utilizando os modelos Chen-NRTL e Wilson modificado e os resultados apresentados demonstram que a qualidade do ajuste é melhor com o modelo Wilson modificado.

No presente trabalho a mesma análise foi feita com os sistemas formados por PEG (2.000 e 6.000) + CuSO₄ + água além de uma análise complementar para avaliar a influência da massa molar dos polímeros neste

sistema. Rasa et al. (2008) estudaram o sistema composto por PEG 20.000 + CuSO_4 + água e avaliaram a influência da temperatura neste sistema, obtendo comportamento semelhante ao descrito por Claros et al. (2014). Realizaram também a modelagem termodinâmica utilizando o modelo UNIQUAC.

Em relação aos sistemas compostos por sulfato de manganês, Alvarega et al. (2013) estudaram a influência da temperatura nos sistemas composto por $\text{Li} + \text{MnSO}_4$ + água. Não foram encontrados trabalhos que avaliassem a influência de temperatura, massa molar em sistemas compostos por PEG + MnSO_4 + água e a substituição de PEG por PVP.

Os sistemas de duas fases aquosas formados por um sal inorgânico e a polivinilpirrolidona (PVP) foram estudados por diversos autores. Como por exemplo, pode-se citar o Wang et al. (2012) que avaliaram a influência de diversos sais amônios no equilíbrio líquido-líquido e também Zafarani-Moattar, Taghi e Abdizadeh-Aliyar (2014) que estudaram a influência da temperatura em sistemas composto por PVP + Na_2SO_3 + água e validaram a adaptação da equação do modelo de Merchuk (1998) para sistemas composto por PVP.

Em relação aos modelos termodinâmicos descritos na literatura para prever o equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas Graber et al. (2007) empregaram o modelo NRTL na correlação com dados de ELL de sistema composto por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + PEG + água. Observou-se que o desvio entre os valores calculados e experimentais não foram superiores a 0,5%. Para estes autores os parâmetros específicos da mistura (α_{ij}) do modelo NRTL foram os mais sensíveis a mudanças na massa molar do polímero e na interação entre o PEG e os outros componentes do sistema. Enquanto que Claros et al. (2014) empregaram o modelo de Chen-NRTL que leva em conta interações íon-molécula e molécula-molécula, que pode eventualmente ser importantes para determinados sistemas. Para o caso da contribuição de longo alcance (interação íon-íon) o modelo de NRTL é o mais utilizado (FERREIRA, LIMA E SANTOS, 2014).

Jimenez e Galleguillos (2011) realizaram a modelagem termodinâmica do ELL do sistema de duas fases aquosas formado por PEG + NaNO_3 + água

em diversas temperaturas. Os autores utilizaram os modelos de Chen-NRTL, Wilson modificado e UNIQUAC para correlacionar os dados de equilíbrio. Os resultados mostraram que a melhor correlação entre os dados experimentais e teóricos foram encontrados para o modelo UNIQUAC. Outros autores como Barrueto et al. (2015) e Haghtalab e Mokhtarani (2001), utilizaram o modelo de UNIQUAC estendido e obtiveram um modelo com boa representação dos dados experimentais com desvios médios quadráticos inferiores a 1,0 %.

O uso do modelo de UNIFAC na modelagem termodinâmica dos SDA também foi reportado nos estudos disponíveis na literatura. Haghtalab e Mokhtarani (2015) utilizaram o modelo UNIFAC na representação dos sistemas de PEG+ K_2HPO_4/Na_2SO_4 + água e obtiveram resultados satisfatórios para os modelos de UNIFAC-NFR e UNIFAC, sendo que os melhores resultados foram para o modelo de UNIFAC-NFR com desvios inferiores a 0,7 %. Pemmalsamy e Murugesan et al. (2004) demonstraram em seu estudo que os modelos UNIFAC e ASOG podem ser utilizados para prever o ELL de sistema compostos por PEG (com massas molares diferentes) e citrato de sódio, obtendo desvios médios inferiores a 1,5 % quando comparado com os dados obtidos experimentalmente. O modelo UNIFAC na sua forma estendida foi utilizado com sucesso por Gao et al. (1991) em seu estudo do sistema de duas fases aquosas composto por PEG (1.000, 1.540 e 2.000) e sulfato de amônio para prever comportamento do equilíbrio líquido-líquido destes sistemas na temperatura de 298,15 K.

2.7. EFEITO SALTING-OUT - EQUAÇÃO SETSCHENOW

A separação de fases em sistemas aquosos deve-se ao efeito de eletrólitos (sal) na solubilidade de um não eletrólito (polímero) gerando um fenômeno denominado de “*salting-out*”. O fenômeno de *salting-out* traduz-se na diminuição de solubilidade e conseqüente precipitação de um soluto quando é adicionado um outro soluto (sal) à solução. No caso dos sistemas de duas fases aquosas, o sal diminui a solubilidade do polímero na fase rica em sal, promovendo a formação de outra fase líquida (HEY, JACKSOND E YAN, 2005).

O efeito de *salting-out* é avaliado por linearização dos dados

experimentais de equilíbrio usando uma equação empírica de Setschenow (HEY, JACKSOND E YAN, 2005). Essa equação é válida apenas para situações em que um dos componentes é muito menos concentrado do que o outro e em que o soluto adicionado é o componente de maior concentração, como no caso dos SDFA.

A capacidade de formação de fase pode ser expressa quantitativamente pelo chamado coeficiente *salting-out* (k_s) calculado pela equação de Setschenow (equação 2.15), de acordo com Hey, Jackson e Yan (2005).

$$\ln\left(\frac{C_P^T}{C_P^F}\right) = k_P(C_P^F - C_P^T) + k_S(C_S^F - C_S^T) \quad 2.15$$

onde C_P, C_S, k_S e k_P representam a molalidade do polímero, a molalidade do sal, o parâmetro do coeficiente de *salting-out* do sal e o parâmetro do coeficiente de atividade do polímero, respectivamente. Os subscritos “T” e “F” representam a fase rica em polímero (fase topo) e a fase rica em sal (fase fundo), respectivamente.

A equação de Setschenow correlaciona o logaritmo da razão entre as molalidades do polímero ($\ln(C_P^T/C_P^F)$) como uma função linear entre a diferença das concentrações do sal ($(C_S^F - C_S^T)$) presente nas fases inferiores e superiores, respectivamente.

2.8. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo da revisão bibliográfica apresentada neste capítulo foi descrever o estado da arte dos assuntos envolvidos por este trabalho, ou seja, a modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas (SDFA) composto por polímeros e sais inorgânicos e os diagramas de fases.

No que diz respeito à modelagem termodinâmica dos SDFA formados por PEG-sal pôde-se perceber que há muitos estudos disponíveis na literatura consultada. Dentre os modelos utilizados para tal modelagem podemos citar o NTRL (GALLEGUILLLOS, 2004), UNIQUAC (GAO et al. 1991).

A utilização do PVP como substituinte do PEG é uma alternativa com baixo custo e estabilidade polimérica semelhante. O PVP, assim como o PEG, possui grande potencial para extração aquosa em sistemas duas fases (WANG et al. 2012). O trabalho realizado por Fedicheva, Ninni e Maurer (2012) mostrou que o comportamento de equilíbrio de fases em sistemas de PVP-sal é afetado com a variação da massa molar do PVP. Foi observado ainda um aumento da região bifásica com o aumento da massa molar do PVP. Entretanto, nesta condição houve um aumento da viscosidade da fase rica em polímero, o que acarreta em uma desvantagem para a separação de fases.

O estudo do equilíbrio líquido-líquido de SDFA, visando à adição de dados de equilíbrio à literatura e a modelagem termodinâmica destes sistemas é de grande interesse da comunidade científica. O mesmo pode ser dito em relação ao estudo de substituição do PEG por PVP, fato este que pode ser confirmado pelo vasto número de estudos nesta área.

A revisão bibliográfica apresentada neste trabalho possibilitou constatar que, apesar do grande número de estudos envolvendo a modelagem termodinâmica de SDFA formados por polímero-sal, ainda há uma lacuna a ser preenchida em relação aos dados de equilíbrio destes sistemas. Isto se deve ao fato de que na literatura contemplada há poucos dados referentes à avaliação simultânea de influência da massa molar e da temperatura nos dados de equilíbrio e o efeito da substituição do PEG por PVP. Também não foram encontrados dados de equilíbrio líquido-líquido na literatura consultada para os sistemas formados por MnSO_4 + PVP (10.000 e 40.000), CuSO_4 + PEG (2.000 e 6.000) e MnSO_4 + PEG (2.000, 4.000 e 6.000) e o efeito da substituição do cátion Cu^{2+} pelo Mn^{2+} sobre o coeficiente de *salting-out*. Assim, o presente trabalho se voltou para estes pontos de interesse.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas a estratégia de ação, a descrição dos materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste projeto.

3.1. ESTRATÉGIA DE AÇÃO

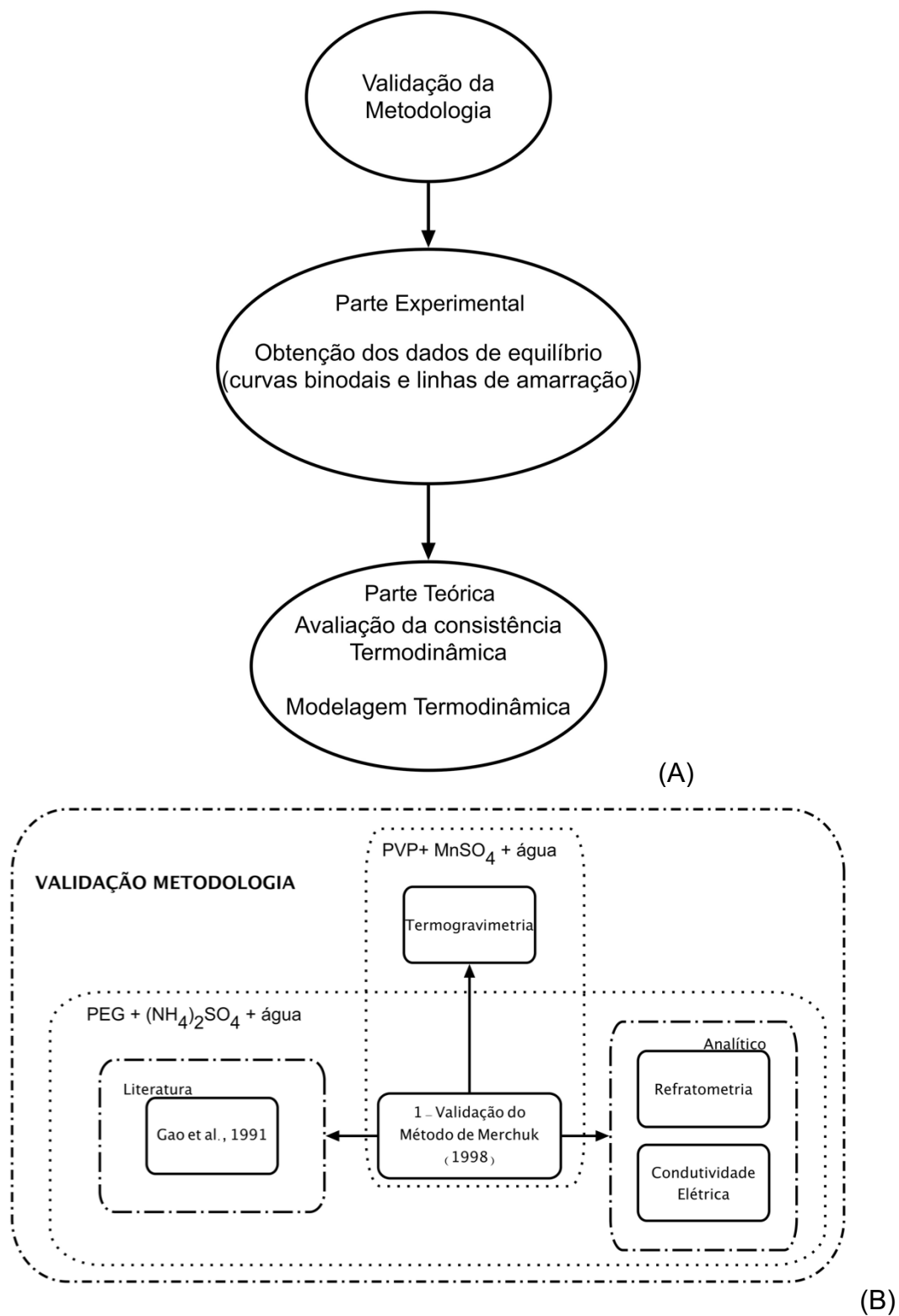
A FIGURA 3 (A) resume as 3 principais etapas da estratégia de ação deste projeto. Nas FIGURAS (B), (C) e (D) estão detalhadas cada uma destas etapas. Inicialmente informações obtidas por meio de experimentos (quadro 1, FIGURA (B)) foram utilizadas para a validação do método gravimétrico proposto por Merchuk et al. (1998), utilizado para determinar as concentrações de sal, polímero e água em cada fase do sistema.

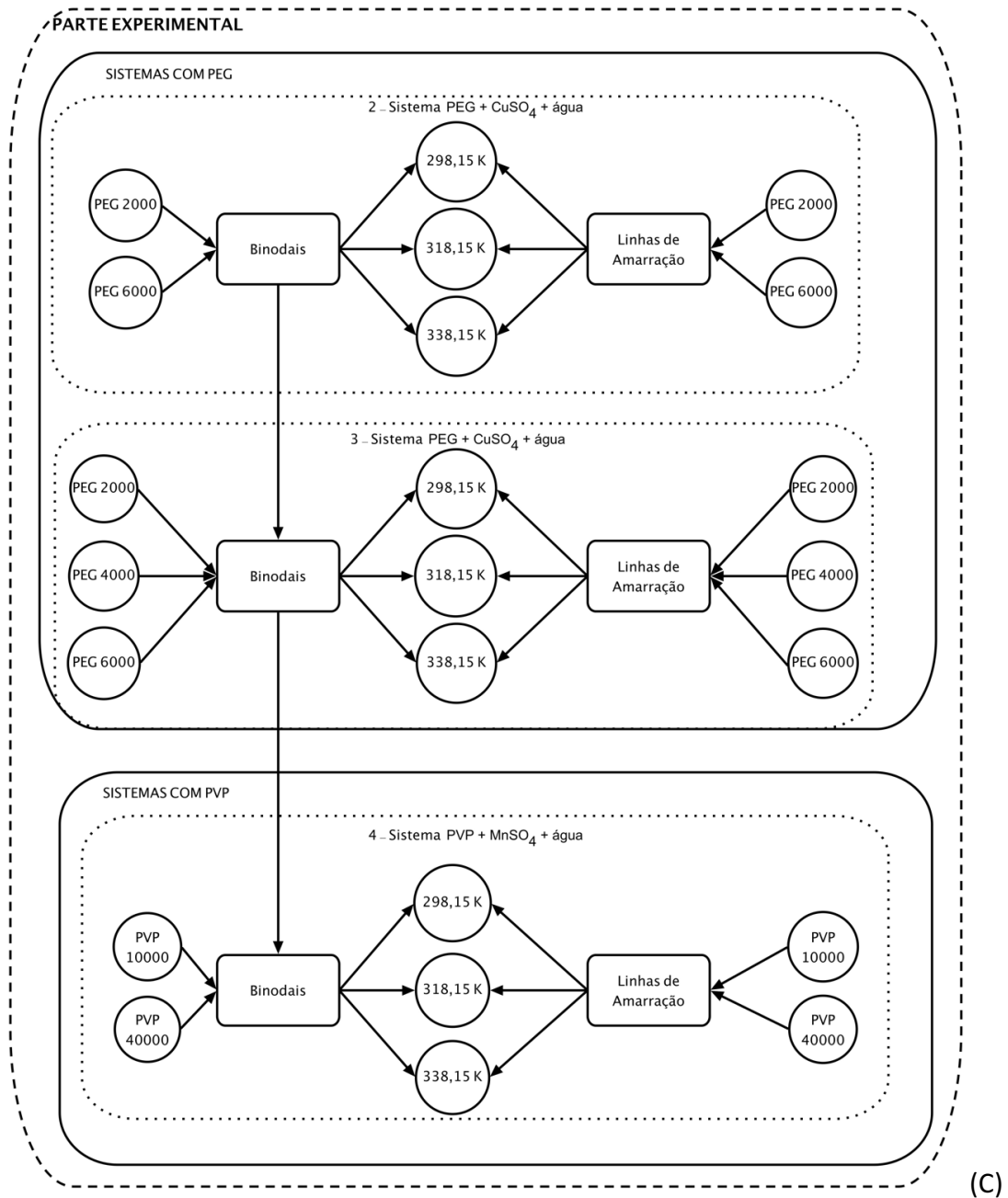
A metodologia de Merchuk possui diversas vantagens em relação aos métodos analíticos, como rapidez, simplicidade e não requerer equipamentos complexos, necessitando apenas uma balança analítica. Tem como desvantagens, não ser um método no qual as composições das fases são determinadas de forma analítica, ou seja, as frações mássicas dos componentes nas fases não são determinadas diretamente. Para garantir a adequação da metodologia de Merchuk serão obtidas as binodais e as linhas de amarração do sistema composto por PEG + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + água, o qual foi reportado na literatura por Gao et al. (1991) e os dados foram obtidos por metodologia analítica, sendo a concentração de sal determinado pelo método de formaldeído e a concentração de PEG pelo método de secagem.

A validação da metodologia foi realizada em três etapas. Na primeira etapa foram obtidos dados experimentais do sistema PEG (1.000, 1.500 e 2.000) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + água. Estes sistemas foram também estudados por Gao et al. (1991), tendo sido empregado o método de formaldeído para a determinação da concentração de sulfato de amônio, a técnica de secagem das amostras para a determinação da fração mássica de PEG e a concentração de água foi calculada por diferença. O objetivo desta etapa foi avaliar a adequação do método de ponto de Névoa (KAUL, 2000) e a metodologia de Merchuk (1998). Para esta etapa foram obtidas as curvas

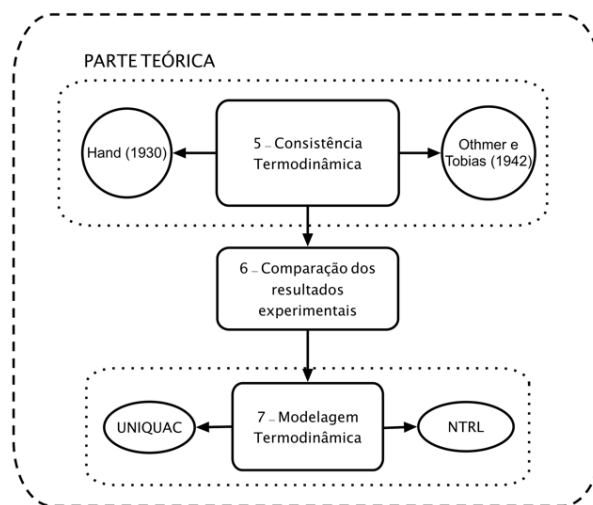
binodais dos sistema e seis linhas de amarração para cada massa molar de PEG, todos avaliados a 298,15 K.

FIGURA 3 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA ESTRATÉGIA DE AÇÃO (A) VISÃO GERAL, (B) VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA, (C) PARTE EXPERIMENTAL E (D) PARTE TEÓRICA.





(C)



(D)

FONTE: O autor (2017)

Na segunda etapa (FIGURA 3 (C)), dados experimentais, curva binodal e linhas de amarração, do sistema composto por PEG 2.000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + água foram obtidos, sendo as composições de sulfato de amônio e PEG nas fases quantificadas pela técnica de condutividade elétrica e refratometria, respectivamente. Os valores obtidos pelos métodos analíticos foram comparados com os valores obtidos pelo modelo matemático de Merchuk et al. (1998). Mais uma vez o objetivo foi garantir que o método de Merchuk era adequado para o estudo dos sistemas avaliados neste trabalho.

A terceira etapa (FIGURA 3 (D)) compreendeu a validação do sistema composto por PVP 40.000 + MnSO_4 + água. Esta etapa teve como objetivo validar a metodologia de Merchuk et al. (1998) com a metodologia analítica de termogravimetria (TGA).

Na sequência, uma vez garantida a adequação do método gravimétrico de Merchuk (1998), foram obtidos os dados de equilíbrio, curva binodal e linhas de amarração, dos sistemas selecionados neste trabalho. Observa-se que estes sistemas foram selecionados de forma a permitir a avaliação do efeito dos sais, sulfato de cobre II e sulfato de manganês II, e dos polímeros, PEG e PVP, além da temperatura, no comportamento de fases. A listagem dos sistemas estudados e das condições avaliadas é apresentada na seção 3.2.

A consistência termodinâmica dos dados experimentais obtidos foi avaliada empregando-se os métodos de Othmer e Tobias (1942) e de Hand (1930).

Após a verificação da consistência termodinâmica dos dados experimentais (quadro 5), foi realizada a comparação dos resultados obtidos com as diferentes massas molares dos polímeros (2.000, 4.000 e 6.000 para o PEG e 10.000 e 40.000 para o PVP) em diferentes temperaturas (298,15, 318,15 e 338,15 K) e com diferentes sais inorgânicos (CuSO_4 e MnSO_4) (quadro 6).

Por fim, na etapa 7 foi realizada a modelagem termodinâmica dos dados experimentais empregando os modelos de NRTL e UNIQUAC.

3.2. SISTEMAS ESTUDADOS

Nesta seção serão apresentados os sistemas que serão estudados para a execução deste projeto. Na TABELA 1 estão listados todos os sistemas, bem como as condições em que foram executados.

TABELA 1 – LISTA DOS SISTEMAS QUE FORAM ESTUDADOS PARA EXECUÇÃO DESTE PROJETO.

Sistema	Temperatura (K)	Binodal	Número de LAs	ILA	CLA
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água	298,15	X	6	X	X
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água	318,15	X	6	X	X
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água	338,15	X	6	X	X

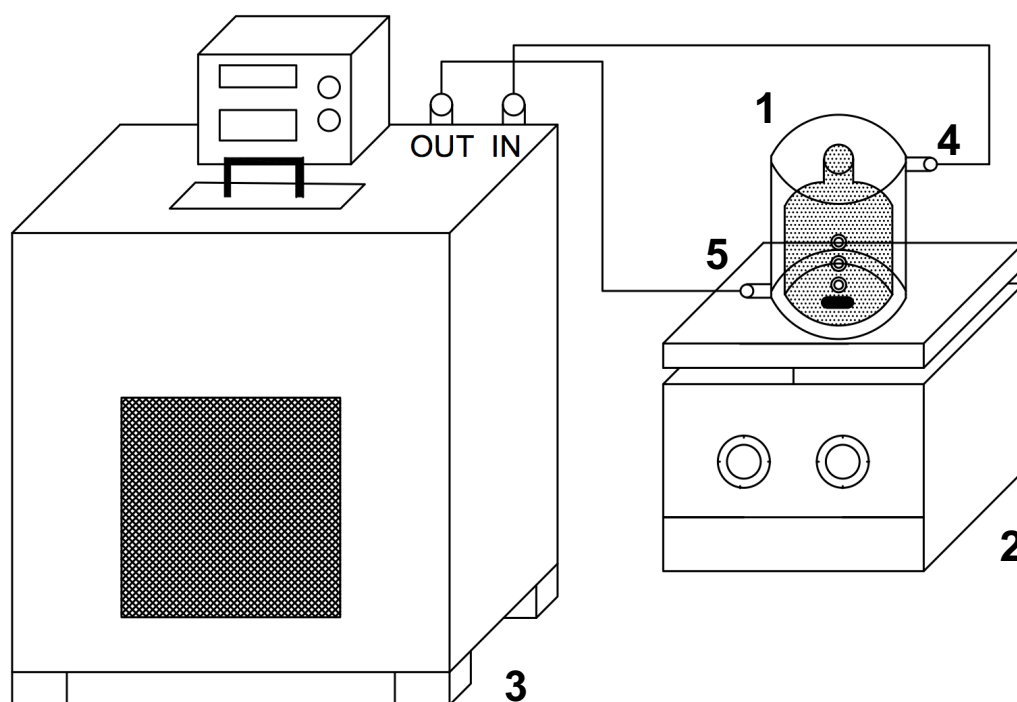
X – Foi realizado; ILA – inclinação da linha de amarração; CLA – comprimento da linha de amarração. FONTE: O autor (2017)

3.3. OBTENÇÃO DAS CURVAS BINODAIS

A determinação experimental da curva binodal foi realizada pelo método de ponto de névoa (Kaul, 2000). Este método consiste em titular a solução rica em sal na solução de polímero (PEG/PVP), ou vice-versa, até que o sistema apresente turvação (ponto de névoa). Os experimentos foram realizados utilizando um reator encamisado de vidro, conectado a um banho termostático com circulação de água (Lab Compain, RW-1025G, $\pm 0,5$ °C) (FIGURA 4), responsável pelo controle de temperatura. Um agitador magnético garantiu a agitação do sistema.

Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas adequadas de PEG/PVP e sal. Após a titulação e determinação do ponto de névoa, são pesadas as quantidades de solução de polímero (ou sal) restante da solução estoque, determinando assim a quantidade de polímero (ou sal) adicionado no sistema. Uma pipeta de Pasteur foi utilizada para adicionar água ao sistema a fim de tornar o sistema homogêneo novamente. A quantidade de água adicionada também foi quantificada por gravimetria. Este procedimento foi repetido até que os pontos suficientes para a construção da curva binodal fossem obtidos. Vale ressaltar a importância de manter a temperatura e a agitação constante, uma vez que a mudança destes provoca o deslocamento da curva binodal, mudando assim a região bifásica.

FIGURA 4 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO: REATOR ENCAMISADO (1), AGITADOR MAGNÉTICO (2), BANHO TERMOSTÁTICO COM CIRCULAÇÃO DE ÁGUA (3), SAÍDA DE ÁGUA DO REATOR (4) e ENTRADA DE ÁGUA NO REATOR (5).



FONTE: O autor (2017)

3.4. OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO

A determinação das linhas de amarração foi realizada utilizando soluções de diferentes concentrações situadas dentro da região de miscibilidade parcial. Foram selecionados seis pontos globais para cada sistema PEG-Sal ou PVP/Sal. Os sistemas foram preparados em tubos de centrífuga com fundo cônico, no qual foram adicionadas quantidades adequadas de solução de PEG/PVP, sal e água, de forma a obter uma massa total do sistema de aproximadamente 12 g. A mistura foi agitada em agitador vortex (Gomixer, MX-S) até a solubilização total dos componentes, tornando a mistura homogênea (cerca de 5 minutos). Em seguida as amostras foram mantidas em repouso em banho termostático a temperatura constante (298,15; 318,15 ou 338,15 K) durante 24 horas. Após este tempo, as fases foram cuidadosamente separadas com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e posteriormente pesadas. Para a obtenção das composições das fases topo e fundo foi aplicado o método gravimétrico descrito por Merchuk et al. (1998), no qual as composições de cada fase não são quantificadas analiticamente e sim calculada por meio de um sistema de equações.

Inicialmente os parâmetros A, B e C foram obtidos por ajuste da equação 3.1 aos dados experimentais da curva binodal, utilizando o suplemento Solver, do programa Microsoft ExcelTM (método GRG não linear), no qual a função objetivo (3.2) foi minimizada pela alteração de variáveis (parâmetros A, B e C).

$$Y = A \cdot \exp(-B \cdot X^{0,5} - C \cdot X^3) \quad 3.1$$

$$F_o = 10^{10} \sum_{i=1}^N (Y_i^{exp} - Y_i^{calc})^2 \quad 3.2$$

Onde Y representa a fração mássica do polímero, X a fração mássica do sal, F_o é a função objetivo, N é o número de pontos de névoa observados, Y_i^{exp} é a fração mássica de Y obtida experimentalmente e Y_i^{calc} é a fração mássica de Y calculada pelo modelo.

Na sequência os parâmetros A, B e C foram utilizados para a resolução do sistema de equações composto pelas equações 3.3 a 3.6. O sistema foi solucionado numericamente por meio do suplemento Solver, do programa Microsoft ExcelTM, no qual a função objetivo (Equação 3.2) foi minimizada pela alteração de variáveis Y_T, X_T, Y_F, X_F .

$$Y_T = \left(\frac{Y_M}{\alpha}\right) - \left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) \cdot Y_F \quad 3.3$$

$$Y_T = A \cdot \exp(B \cdot X_T^{0,5} - C \cdot X_T^3) \quad 3.4$$

$$Y_F = A \cdot \exp(B \cdot X_F^{0,5} - C \cdot X_F^3) \quad 3.5$$

$$X_T = \left(\frac{X_M}{\alpha}\right) - \left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) \cdot X_F \quad 3.6$$

sendo que M, T e F se referem respectivamente à mistura global (sistema), fase de topo e fase de fundo; X é a fração mássica do componente X (sal); Y é a fração mássica do componente Y (PEG); A, B e C são os parâmetros das equações e α a razão entre a massa da fase de topo e a massa total do sistema.

Para os sistemas compostos por PVP, uma nova equação (equação 3.7) foi utilizada no ajuste aos dados da curva binodal, assim como apresentado no trabalho de Zafarini-Moattar e Abdizadeh-Aliyar (2016). A necessidade de uma nova equação se deu pelo fato de que as curvas binodais dos sistemas compostos por PVP não possuem as mesmas características das curvas binodais dos sistemas composto PEG. O programa TableCurve 2DTM (programa de análise de ajuste de curva automatizada) foi utilizado para obtenção da nova equação para o ajuste dos dados experimentais das binodais.

$$Y = \exp(a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5) \quad 3.7$$

O procedimento seguinte para obtenção das composições de topo e fundo das linhas de amarração é o mesmo que foi adotado para a metodologia de Merchuk (1998) ajustando a curva binodal a nova equação (equação 3.7).

O comprimento da linha de amarração foi calculado pela equação 3.8,

que está relacionada com a diferença da composição entre as fases de topo e de fundo.

$$CLA = \sqrt{(X_T - X_F)^2 + (Y_T - Y_F)^2} \quad 3.8$$

Para cálculo da inclinação das linhas de amarração (ILA), foi utilizada a equação 3.9, que relaciona a variação da fração mássica do componente Y pela variação da fração mássica do componente X.

$$ILA = \frac{Y_T - Y_F}{X_T - X_F} \quad 3.9$$

A consistência das linhas de amarração foi determinada por meio das correlações de Othmer e Tobias (1942) e de Hand (1930), representadas pelas equações 3.10 e 3.11, respectivamente. Os parâmetros ajustáveis F', G', F e G foram obtidos por ajuste de um modelo de regressão linear.

$$\ln\left(\frac{1 - w_{33}}{w_{33}}\right) = F + G \cdot \ln\left(\frac{1 - w_{11}}{w_{11}}\right) \quad 3.10$$

$$\ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) = F' + G' \cdot \ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right) \quad 3.11$$

Nestas equações o componente 1 refere-se aos sais inorgânicos, o componente 2 a água e o componente 3 ao polietilenoglicol; w_{33} é a fração mássica de PEG na fase rica em PEG (fase de topo), w_{11} é a fração mássica do sal na fase rica em sal (fase de fundo), w_{32} é a fração mássica de água na fase rica em PEG e w_{21} é a fração mássica de água na fase rica em sal.

3.5. ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS

A ideia dos métodos de predição de coeficientes de atividade por contribuição de grupos é o uso de dados de equilíbrio experimentais para prever o equilíbrio de fases de sistemas para os quais não há dados disponíveis. Neste trabalho os parâmetros de interação binária das equações de NRTL, UNIQUAC foram obtidos pela rotina computacional em linguagem

Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila (1997). Este programa utiliza o princípio da máxima verossimilhança e o método Simplex modificado (NELDER, 1965) para associar os dados experimentais com os parâmetros binários. Ele permite o ajuste de dados de equilíbrio para sistemas envolvendo diversos números de componentes. Este método consiste na minimização da função objetivo FO (equação 3.12) baseada na concentração dos componentes. A função objetivo é definida como:

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} (x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc})^2 + (x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc})^2 \quad 3.12$$

Sendo que D é o número de conjunto de dados, M e N correspondem as linhas de amarração e o número de componentes de cada conjunto de dados, respectivamente, e os sobrescritos I e II referem-se às duas fases líquidas em equilíbrio. O desvio médio quadrático (RMSD do inglês, *root-mean-square-deviation*) utilizado para comparar as composições experimentais de cada componente das duas fases é definido como:

$$\delta_x = 100. \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc})^2 + (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc})^2}{2MN}} \quad 3.13$$

O procedimento para obtenção dos parâmetros, teve início na escolha das condições iniciais para os parâmetros dos modelos, obtidos de sistemas semelhantes na literatura. Após a determinação dos parâmetros, as concentrações dos componentes das fases obtidas pelo método NRTL e UNIQUAC foram então comparadas com os dados experimentais através da minimização da função objetivo, e obtido o RMSD.

3.6. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Para realizar a validação da metodologia proposta por Merchuk (1998), técnicas analíticas como a de refratometria, condutividade elétrica e termogravimetria foram utilizadas.

A técnica de refratometria foi utilizada para determinar a concentração de PEG nas amostras das fases. O procedimento desta técnica consiste retirar uma amostra das fases que se deseja analisar, colocar no Refratômetro ABBE (modelo 2 WAJ) e realizar a leitura. O valor encontrado em °Brix deve ser substituído na equação já previamente determinada através da curva de calibração do equipamento, que se encontra no Apêndice B.

A determinação da concentração do sal nas fases dos sistemas foi realizada através da técnica de condutividade elétrica. Esta técnica mede a capacidade dos materiais de conduzirem ou transmitirem corrente elétrica, neste caso a adição do sal altera a condutividade elétrica. Para tal medição foi realizada uma curva de calibração, que se encontram no Anexo B. As amostras de cada fase foram retiradas e então foi realizada a análise no condutímetro Oaklon (modelo CON700). A partir do valor obtido no equipamento foi determinada a concentração de sal na solução.

A técnica de termogravimetria (TGA) foi realizada em um equipamento que consiste em balança de precisão contida em um forno com atmosfera controlada e programado para variar a temperatura, à medida que se registra a massa da amostra. É possível determinar as temperaturas de decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas e determinar a fração de cada componente devido a esta diferença de temperaturas nos pontos de decomposição. Para a análise das frações dos sistemas compostos por PVP + MnSO_4 + água foram pesados aproximadamente 3 - 5 mg de cada amostra em um cadinho de platina e submetidos a um gradiente de temperatura de 30°C a 650 °C, (razão de aquecimento: 10 °C / min) no aparelho de TGA 4000 Pelkin Elmer[®], sob atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 100 mL/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos obedecendo a seguinte abordagem:

- Validação da metodologia: Seção dedicada a reprodução de dados da literatura de forma a atestar a qualidade dos procedimentos experimentais adotados;
- S DFA composto por PEG: Determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido, curva binodal e linhas de amarração, dos sistemas PEG (2.000, 4.000 e 6.000) + sal (CuSO_4 e MnSO_4) + água;
- S DFA composto por PVP: Determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido, curva binodal e linhas de amarração, dos sistemas PVP (10.000 e 40.000) + MnSO_4 + água;
- Efeito *salting-out*: Avaliação da capacidade dos sais estudados, CuSO_4 e MnSO_4 , em induzir o ordenamento das moléculas de água e conseqüentemente separação das fases;
- Efeito da substituição do PEG por PVP: Comparar o comportamento de fases de S DFA composto por PEG e PVP;
- Modelagem termodinâmica: Ajuste com dependência da temperatura dos modelos termodinâmicos, NRTL e UNIQUAC, aos dados de equilíbrio líquido-líquido dos S DFA avaliados neste trabalho.

Deve-se ainda ressaltar que além do efeito da massa molar dos polímeros empregados, foram também avaliados o efeito da temperatura, 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K, no comportamento de fases deste sistema.

4.1. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

4.1.1. Validação do aparato experimental para obtenção das curvas binodais e linhas de amarração

Com o objetivo de validar o método do ponto de névoa, conforme descrito por Kaul (2000), para obtenção das curvas binodais, assim como o método gravimétrico de Merchuk et al. (1998), empregado na obtenção das

linhas de amarração, foram reproduzidos dados disponíveis na literatura (GAO et al. 1991) para o sistemas PEG 1.000 + (NH₄)₂SO₄ + água a 298,15 K.

Na FIGURA 5 estão apresentadas a curva binodal, as linhas de amarração obtida experimentalmente neste trabalho, bem como a curva calculada pelo modelo proposto por Merchuk et al. (1998) e as linhas de amarração da literatura para o sistema PEG 1.000 + (NH₄)₂SO₄ + água a 298,15 K. A tabela com os dados experimentais da curva binodal é apresentada no Apêndice C. A equação 4.1 descreve o resultado do ajuste do modelo de Merchuk (equação 3.1) aos dados experimentais obtidos neste trabalho. Observa-se na FIGURA 5 que o modelo apresentou uma boa correlação com os dados experimentais ($R^2 = 0,9994$).

$$Y = 95,1143 \exp [(-0,4222X^{0,5}) - (1,72 \times 10^{-4}X^3)] \quad 4.1$$

Gao et al. (1991) quantificaram as composições das fases deste sistema utilizando métodos analíticos. A determinação da concentração de sulfato de amônio nas fases foi realizada pelo método de formaldeído, enquanto que, a concentração de PEG foi determinada pela técnica de secagem das amostras e a concentração de água foi obtida por balanço de massa. Foram realizadas seis linhas de amarração do sistema para a comparação com os dados obtidos por Gao et al. (1991). Na TABELA 2 estão apresentadas as composições globais, as composições das fases topo e fundo bem como o CLA e a ILA da literatura e obtidas neste trabalho.

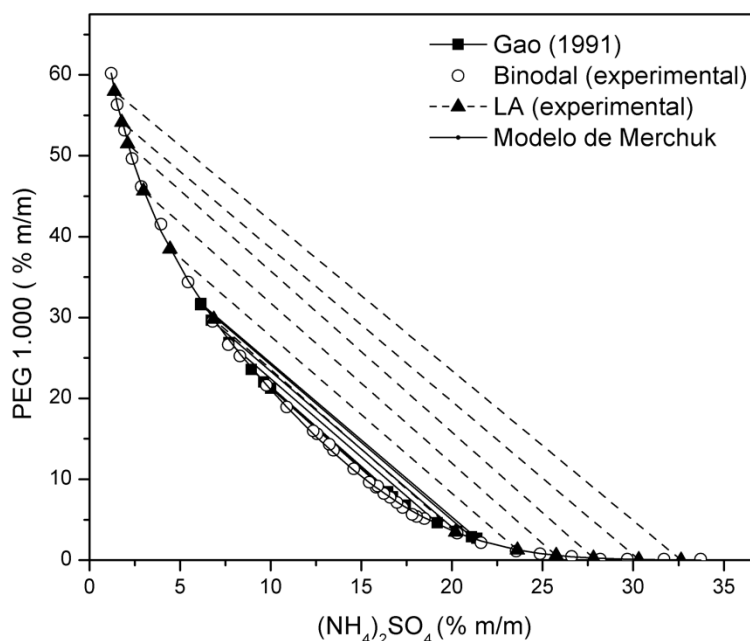
Observa-se na FIGURA 5 que as linhas de amarração obtidas por Gao et al. (1991) coincidiram com a curva binodal descrita neste trabalho. Além disso, as inclinações das linhas de amarração de ambos os trabalhos são paralelas demonstrando uma boa concordância entre os dados experimentais deste trabalho e os da literatura. Nota-se ainda que os dados experimentais deste trabalho cobrem uma faixa maior de composição do que os apresentados por Gao et al. (1991).

Na TABELA 2 também são apresentados os valores de composição das fases em equilíbrio, a inclinação e o comprimento das linhas de amarração, ILA

e CLA, respectivamente, deste trabalho e da literatura.

Vale salientar que os valores de ILA e CLA apresentados na Tabela 2 referentes ao trabalho de Gao et al. (1991), não foram obtidos por estes autores em seu trabalho, tendo sido calculados no presente estudo pelas equações 3.8 e 3.9.

FIGURA 5 - CURVA BINODAL OBTIDA EXPERIMENTALMENTE E CALCULADA PELO MODELO PROPOSTO POR MERCHUK (1998) PARA O SISTEMA PEG 1.000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + ÁGUA A 298,15 K.



FONTE: O autor (2017)

Na FIGURA 5 estão também são apresentadas a curva binodal e as linhas de amarração obtidas experimentalmente utilizando a metodologia gravimétrica proposta por Merchuk et al. (1998). Pode-se verificar que, para o sistema estudado, a metodologia proposta por Merchuk et al. (1998) demonstrou ser adequada para a obtenção experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas compostas por polímeros, sal e água, como os obtidos neste trabalho.

As linhas de amarração obtidas no experimento de validação foram ainda testadas quanto à sua consistência termodinâmica. Na Tabela 3 estão apresentados os dados referentes à correlação de Othmer e Tobias (1942) e correlação de Hand (1930), na qual pode-se observar por meio dos valores de

coeficientes de determinação (R^2) uma boa correlação entre estas equações e os dados experimentais, atestando a sua consistência termodinâmica.

TABELA 2 - DADOS DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA PEG 1000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + ÁGUA EM $T = 298,15 \text{ K}$.

	LA	Composição Global		Composição Topo		Composição Fundo		ILA	CLA
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (% m/m)	PEG 2000 (% m/m)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (% m/m)	PEG 2000 (% m/m)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (% m/m)	PEG 2000 (% m/m)		
GAO et al. (1991)	1	14,5	15,9	6,2	31,7	21,4	2,7	-1,91	0,33
	2	13,9	15,0	7,7	26,9	19,2	4,6	-1,94	0,25
	3	14,2	15,4	6,7	29,7	20,3	3,6	-1,93	0,29
	4	13,6	14,5	8,9	23,6	17,4	6,8	-1,98	0,19
	5	14,2	16,2	6,1	31,6	21,1	2,9	-1,92	0,32
	6	13,5	14,3	9,6	22,0	16,7	7,8	-2,00	0,16
	7	13,6	14,0	10,0	21,3	16,5	8,4	-1,98	0,14
Este Trabalho	1	14,4	14,4	6,9	29,8	20,2	3,5	-1,97	0,30
	2	15,8	15,8	4,4	38,5	23,6	1,3	-1,94	0,42
	3	17,2	17,2	3,0	45,7	25,7	0,6	-1,98	0,50
	4	18,6	18,6	2,1	51,5	27,8	0,3	-1,99	0,57
	5	19,9	19,8	1,8	54,1	30,3	0,1	-1,90	0,61
	6	21,3	21,1	1,4	58,0	32,6	0,0	-1,85	0,66

FONTE: O autor (2017)

TABELA 3 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) E CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PEG 1000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O A $298,15 \text{ K}$.

OTHMER-TOBIAS			HAND		
F	G	R^2	F'	G'	R^2
1,85	-1,73	0,980	1,85	-1,77	0,974

FONTE: O autor (2017)

Pode-se, portanto, afirmar após a análise apresenta nesta seção que a metodologia proposta por Merchuk et al. (1998) é adequada para os sistemas avaliados neste trabalho.

4.1.2. Validação do método gravimétrico de Merchuk para sistema composto por PEG

Embora os resultados apresentados na seção 4.1.1 tenham sido suficientes para atestar a adequação do método gravimétrico de Merchuk para a determinação experimental dos dados de equilíbrio líquido-líquido, decidiu-se ainda avaliar o sistema PEG 2.000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + água a $298,15 \text{ K}$ por ambas metodologias. Para este sistema a composição das fases em equilíbrio foram determinadas simultaneamente pelo método de Merchuk et al. (1998) e

empregando métodos analíticos.

A concentração de sal na fase fundo foi determinada utilizando a técnica de condutividade elétrica. Foi obtida uma curva de calibração que se encontra no anexo B deste trabalho com concentrações de sal conhecidas, obtendo-se a equação 4.2. Foram realizados testes de adição de solução de PEG nas amostras a fim de verificar a sua influência na leitura da condutividade, e conseqüentemente na determinação da concentração de sal. Esses testes demonstraram que para concentrações de PEG típicas da fase fundo não existe influência na condutividade da amostra. Alíquotas da fase de fundo foram retiradas e diluídas para que a análise de condutividade fosse realizada.

$$C_{sal} = 0,6294\sigma - 2,4352 \quad 4.2$$

onde C_{sal} representa a concentra de sal, e σ a condutividade da amostra.

A concentração de PEG na fase topo foi determinada utilizando a técnica de refratometria. Uma curva de calibração foi obtida relacionando a concentração de PEG na solução e o índice de refração obtendo-se a equação 4.3. O gráfico da curva de calibração de PEG encontra-se no anexo B. Foram realizados teste de adição de solução de sal nas amostras para verificar a influência da concentração de sal na leitura do refratômetro. Esses testes demonstraram que para concentrações de sal características da fase topo não existe influência na determinação da concentração de PEG.

$$C_{PEG} = 1,2181^{\circ}Bx - 2,7136 \quad 4.3$$

onde C_{peg} representa a concentra de PEG e $^{\circ}Bx$ o grau Brix da amostra.

Conhecendo as concentrações de sal no fundo, de PEG no topo, com o auxílio da curva binodal obtidas experimentalmente, foi possível determinar as composições das fases em equilíbrio utilizando o balanço de massa. Na TABELA 4 estão dispostos os valores de concentração das fases topo e fundo de seis linhas de amarração determinados por ambos os métodos. Para atestar a qualidade dos dados obtido pelo método analítico, foi realizada uma análise da linearidade das três coordenadas de cada linha de amarração, ou seja, composição da fase de topo, composição da fase de fundo e composição global. O alinhamento destes três pontos foi empregado como critério de

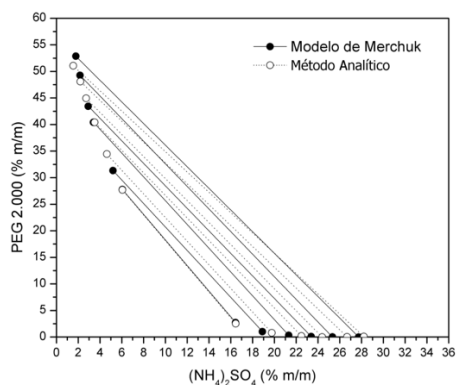
confiabilidade dos dados obtidos. Observa-se na TABELA 4 que os valores de R^2 das linhas de amarração obtidas pelo método analítico são muito próximos de 1, confirmando a linearidade das coordenadas das linhas de amarração, e consequentemente atestando a confiabilidade dos resultados. Na FIGURA 6 são apresentadas as linhas de amarração obtidas pela metodologia de Merchuk et al. (1998) e empregando as técnicas analíticas descritas, refatrometria e condutividade elétrica. Observa-se que as linhas de amarração obtidas por ambos os métodos apresentam concordância entre si, demonstrando mais uma vez que o método de Merchuk é adequado para o estudo dos sistemas deste trabalho.

TABELA 4 - DADOS DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA PEG 2.000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + ÁGUA EM $T = 298,15 \text{ K}$.

	Composição Topo			Composição Fundo		R^2
	LA	CuSO_4 (% m/m)	PEG 2000 (% m/m)	CuSO_4 (% m/m)	PEG 2000 (% m/m)	
Método de Merchuk (1998)	1	6,1	27,7	16,4	2,7	-
	2	5,2	31,3	18,9	1,0	-
	3	3,4	40,4	21,3	0,3	-
	4	2,9	43,4	23,4	0,1	-
	5	2,2	49,3	25,3	0,0	-
	6	1,8	52,8	27,7	0,0	-
Método analítico	1	6,1	27,7	16,4	2,5	1,000
	2	4,6	34,4	19,8	0,8	0,999
	3	3,5	40,4	22,5	0,2	0,998
	4	2,7	44,9	24,4	0,0	0,999
	5	2,2	48,1	26,7	0,0	0,999
	6	1,5	51,1	28,2	0,1	1,000

FONTE: O autor (2017)

FIGURA 6 – LINHAS DE AMARRAÇÃO CALCULADAS PELO MÉTODO DE MERCHUK E PELOS MÉTODOS ANALÍTICOS (CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E REFRACTOMETRIA).



FONTE: O autor (2017)

4.1.3. Validação do método gravimétrico de Merchuk para sistema composto por PVP

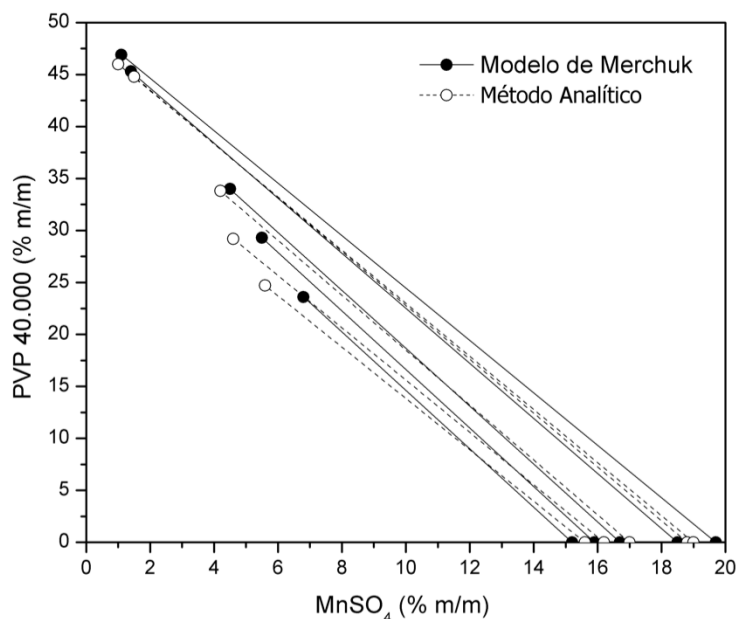
Com o objetivo de validar a adaptação do método gravimétrico de Merchuk et al. (1998) utilizado para determinar a concentração de sal, polímero e água nas fases do sistema aquosos composto por PVP, foram obtidas cinco linhas de amarração do sistema PVP 40.000 + MnSO₄ + água a 298,15 K, comparando-se mais uma vez os resultados obtidos pelo método de Merchuk et al. (1998) e por método analítico para determinação das composições das fases. No método analítico as concentrações dos componentes nas fases foram determinadas pelo método de termogravimetria (TGA), que consiste em analisar a perda de massa das amostras em temperaturas variadas, desse modo, é possível determinar a quantidade de massa de cada componente referente a sua temperatura de eliminação que é característica para cada substância. Na TABELA 5 estão dispostos os valores de concentração das fases topo e fundo das cinco linhas de amarração determinados por ambos os métodos. Na FIGURA 7, pode-se observar que os valores de composição obtidos pelo método adaptado de Merchuk e pelo TGA são semelhantes, com os valores médio dos desvios para o topo e fundo de 0,70 e 0,3 % respectivamente. Também é possível observar que as tendências das linhas de amarração obtidas pelos dois métodos são semelhantes.

TABELA 5 - DADOS DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA PVP40.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15 K.

		Composição Topo (%)		Composição Fundo (%)	
	LA	MnSO ₄ (% m/m)	PVP 40.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PVP 40.000 (% m/m)
Método de Merchuk	1	6,8	23,6	15,2	0,0
	2	5,5	29,3	15,9	0,0
	3	4,5	34,0	16,7	0,0
	4	1,4	45,3	18,5	0,0
	5	1,1	46,9	19,7	0,0
Método Analítico (TGA)	1	5,6	24,7	15,6	0,0
	2	4,6	29,2	16,2	0,0
	3	4,2	33,8	17,0	0,0
	4	1,5	44,8	18,8	0,0
	5	1,0	46,0	19,0	0,0

FONTE : O autor (2017) ; $sd^{Topo} = 0,70$ e $sd^{Fundo} = 0,3$, $sd = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (y^{Merchuk} - y^{TGA})^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}}$ onde N é o número de pontos das linhas de amarração.

FIGURA 7 - LINHAS DE AMARRAÇÃO CALCULADAS PELO MÉTODO DE MERCHUK E PELO MÉTODO DE TERMOGRAVIMETRIA.



FONTE: O autor (2017)

As curvas obtidas nas análises termogravimétricas das amostras de topo e fundo de cada linha de amarração se encontram no Apêndice D deste trabalho.

4.2. SISTEMAS DE DUAS FASES AQUOSAS COMPOSTO POR PEG

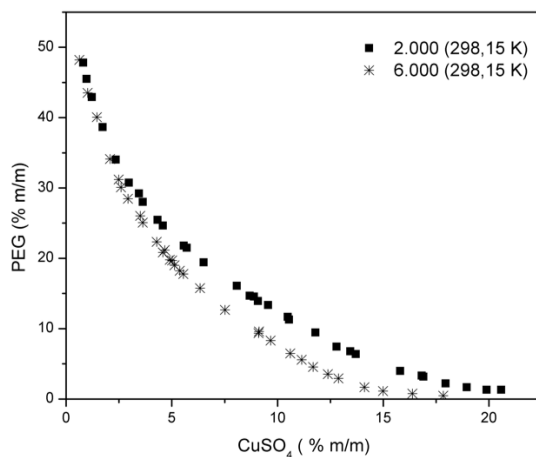
Nesta seção do trabalho são apresentados os dados obtidos do ELL dos sistemas de duas fases aquosas composto por polietilenoglicol (PEG) sulfato de cobre ou sulfato de manganês. Estes sistemas foram investigados quanto à influência da temperatura e da massa molar do PEG na região de duas fases, efeito da massa molar do PEG na região de duas fases e nas linhas de amarração utilizando a técnica gravimétrica de Merchuk (1998).

4.2.1. Efeito da massa molar do PEG na região de duas fases dos sistemas

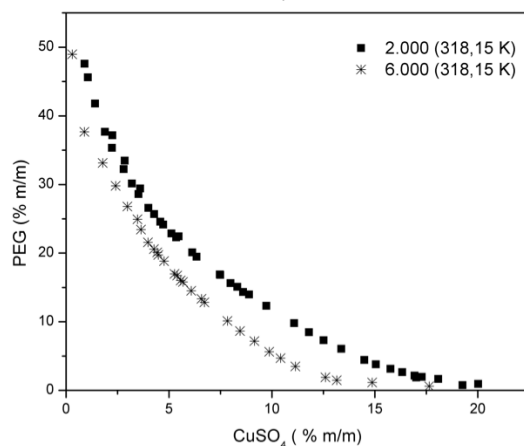
Para verificar a influência da massa molar do PEG sobre as curvas de equilíbrio dos sistemas PEG + CuSO₄ + água e PEG + MnSO₄ + água, foram determinadas curvas binodais variando a massa molar do PEG (2.000, 4.000 e 6.000 g.mol⁻¹). O comportamento da binodal de cada sistema foi investigado em três temperaturas diferentes (298,15; 318,15 e 338,15 K).

Nas FIGURA 8 e FIGURA 9 estão apresentadas as curvas binodais para o sistema composto por PEG, sal e água, avaliadas nas temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K, empregando como sal o CuSO_4 ou MnSO_4 . As tabelas dos dados experimentais das curvas binodais estão apresentadas no APÊNDICE C.

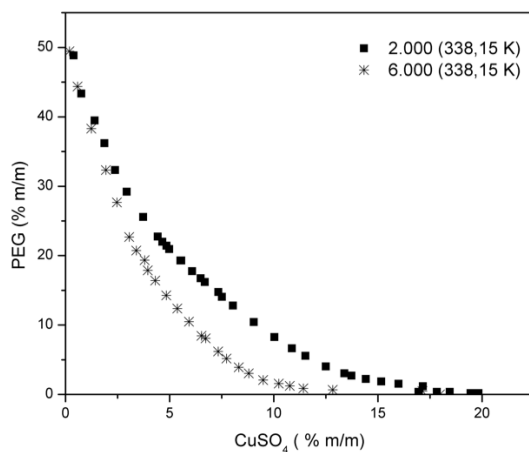
FIGURA 8 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + CuSO_4 + ÁGUA EM (A) $T=298,15$, (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K.



(A)



(B)



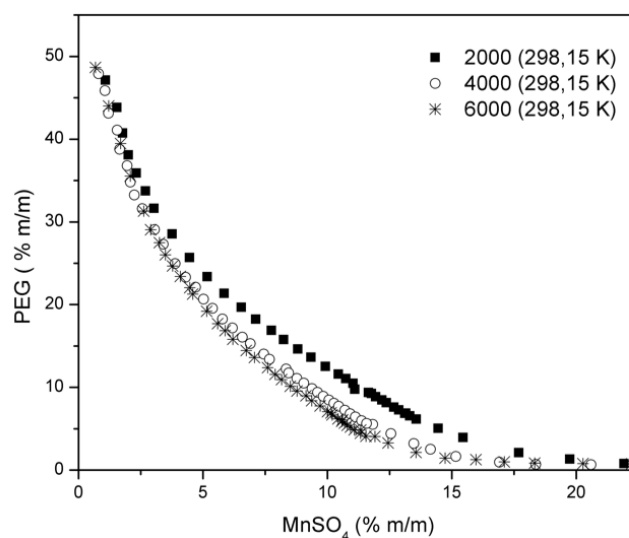
(C)

FONTE: O autor (2017)

Pode-se observar nas FIGURA 8 e FIGURA 9 que a curva binodal para os SDFAs formados por PEG de maior massa molar (PEG 6.000) estão mais próximo da origem. Isto pode ser atribuído ao aumento do caráter hidrofóbico do polímero quando se eleva sua massa molar, causando uma maior incompatibilidade entre os componentes, exigindo assim uma menor concentração de sal para que ocorra a separação das fases. Outro fator é a diminuição da transferência de moléculas de água entre as fases, com o aumento da massa molar do polímero, a interação entre as moléculas de PEG e as moléculas de água diminui e as interações entre as moléculas de PEG aumentam, fazendo com que uma alta massa molar do polímero necessite uma menor quantidade de sal para que haja a formação de fases (ALBERTSSON, 1994). Também é possível notar que com o aumento da massa molar e da temperatura temos um incremento maior da região das duas fases, uma vez que com o aumento da temperatura maior a energia disponível no sistema, logo menor será a influencia do efeito estérico da molécula.

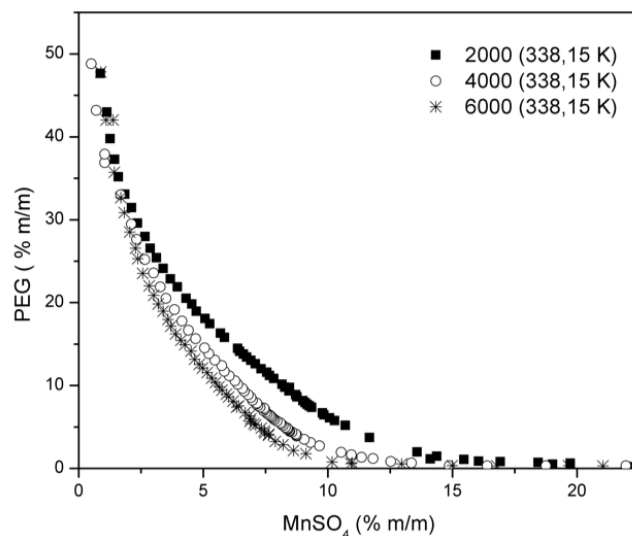
Por exemplo, na FIGURA 9 (C), quando se fixa uma concentração de aproximadamente 5% (m/m) de PEG, é necessário aproximadamente 10% (m/m) de MnSO_4 , para que haja separação de fases no sistema com PEG 6.000, 14% (m/m) de MnSO_4 para o sistema com PEG 4.000 e aproximadamente 20% (m/m) de MnSO_4 para o sistema com PEG 2.000.

FIGURA 9 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) T=298,15, (B) 318,15 E (C) 338,15 K.

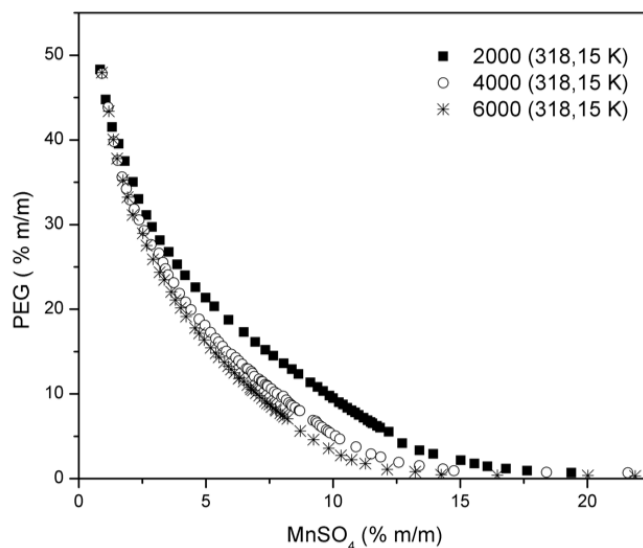


(A)

FIGURA 9 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) $T=298,15$, (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(B)

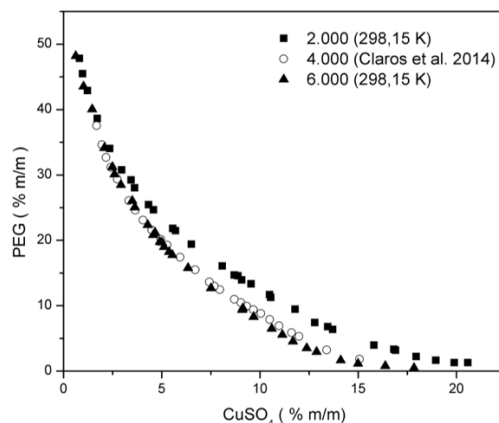


(C)

FONTE: O autor (2017)

Na FIGURA 10 as curvas binodais dos sistemas compostos por sulfato de cobre obtidas neste trabalho e as obtidas por Claros (2014), demonstrando que em ambos os trabalhos as curvas binodais obtidas apresentaram a mesma tendência de comportamento.

FIGURA 10 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO E POR CLAROS ET AL. (2014) PARA OS SISTEMAS PEG + CuSO_4 + ÁGUA EM $T=298,15\text{ K}$.



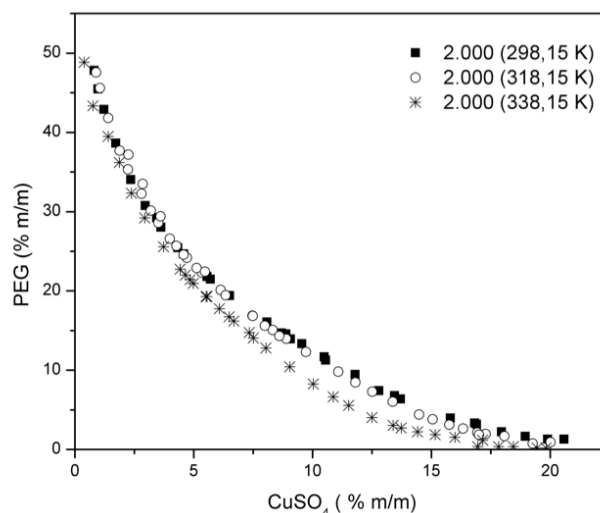
FONTE: O autor (2017)

4.2.2. Efeito da temperatura na região de duas fases dos sistemas

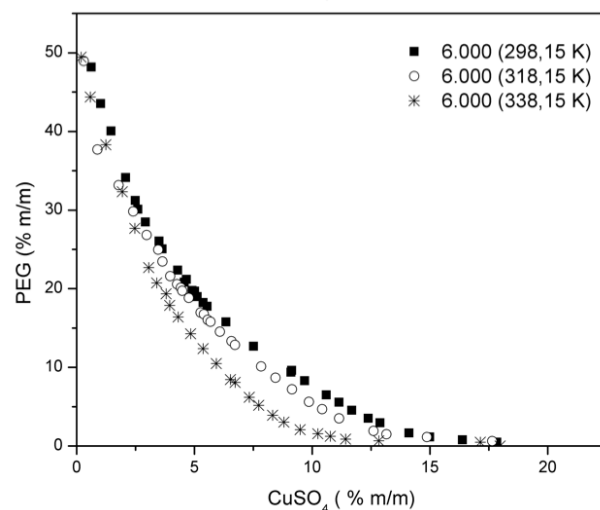
Assim como a massa molar do polímero, a temperatura pode exercer efeito considerável sob o comportamento da curva binodal do sistema polímero/sal/água. Para esse tipo de sistema é comum associar o aumento da temperatura com o aumento da região bifásica, visto que o processo de separação de fases é endotérmico (Barrueto et al. 2015). Pode-se observar nas FIGURA 11 e FIGURA 12 uma redução da área bifásica com o decréscimo da temperatura comprovando que o processo de separação de fases é endotérmico nos experimentos realizados. Este comportamento está de acordo com os resultados relatados para outros sistemas de duas fases aquosas formados por outros sais (citrato de potássio, JAYPAL et al., 2007) e PEG de diferentes massas molares.

A influência da temperatura na faixa de 298,15 à 318,15 K na região bifásica é pequena para o sistema PEG 2.000 + CuSO_4 + água (FIGURA 11 (A)). Somente quando comparado com a curva binodal obtida a 338,15 K percebe-se a influência da temperatura no aumento da região heterogênea. Já para o sistema empregando o mesmo sal e PEG 6.000 (FIGURA 11 (B)) o efeito da temperatura é evidenciado, mantendo-se, entretanto, a mesma tendência do sistema anterior.

FIGURA 11 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + CuSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.(A) PEG 2.000 e (B) PEG 6.000.



(A)



(B)

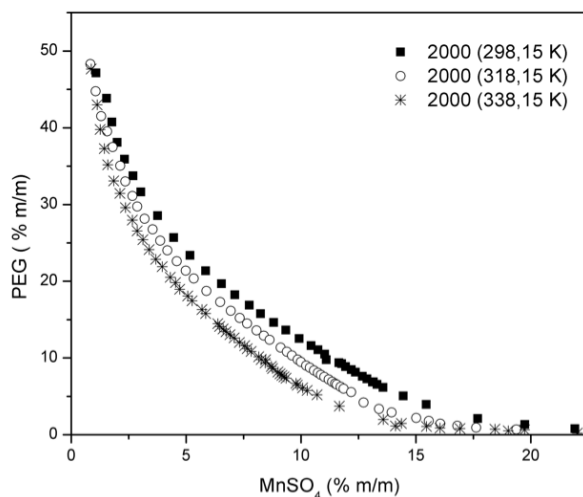
FONTE: O autor (2017)

Quando o sal empregado foi o MnSO_4 (FIGURA 12), o aumento da região heterogênea com o aumento da temperatura foi mais pronunciado do que o observado nos sistemas com CuSO_4 . Esse comportamento pode ser atribuído a maior cosmotropicidade do sal MnSO_4 e ao fato que a atração entre as moléculas de PEG aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a interação entre as moléculas de PEG e as moléculas de água diminui, ou seja as moléculas de PEG tornam-se mais hidrofóbicas com o aumento da temperatura. Isso porque o PEG possui um grande volume de exclusão de água, sendo essa propriedade amplificada com o aumento de temperatura e com o aumento da massa molar.

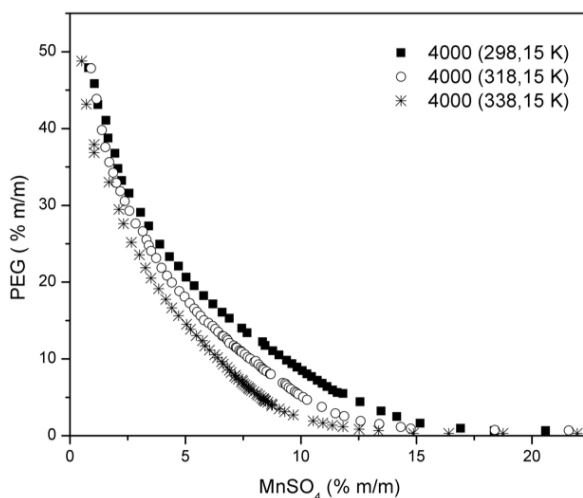
Podemos notar também na FIGURA 12, que o efeito da temperatura sobre as composições mais leves (fase de topo rica em PEG) é de menor intensidade quando comparado ao efeito da temperatura na região mais pesada (fase de fundo rica em sal).

Graber et al. (2004), também avaliaram o efeito das temperaturas de 278,15 K, 298,15 K e 318,15 K em sistemas PEG 4.000 + Li_2SO_4 + água, concluindo que o aumento da temperatura provocou o deslocamento da curva binodal aumentando a região bifásica, o que implica numa menor concentração do sal e do polímero necessárias para a formação dos sistemas aquosos bifásicos.

FIGURA 12 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K. PEG 2.000 (A), PEG 4.000 (B) E PEG 6.000 (C).

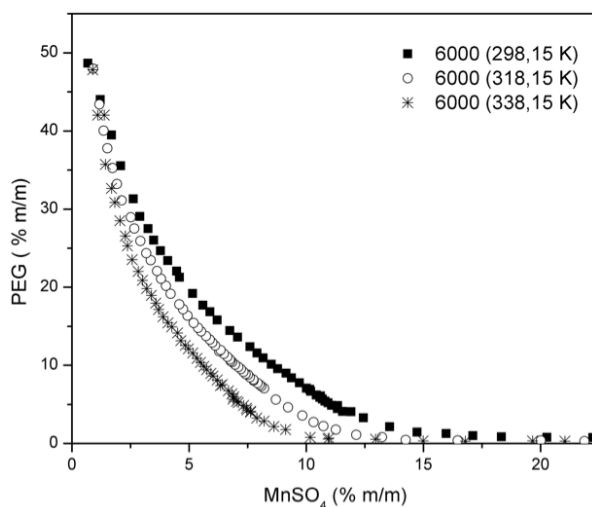


(A)



(B)

FIGURA 12 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K. PEG 2.000 (A), PEG 4.000 (B) E PEG 6.000 (C), CONTINUAÇÃO.



(C)

FONTE: O autor (2017)

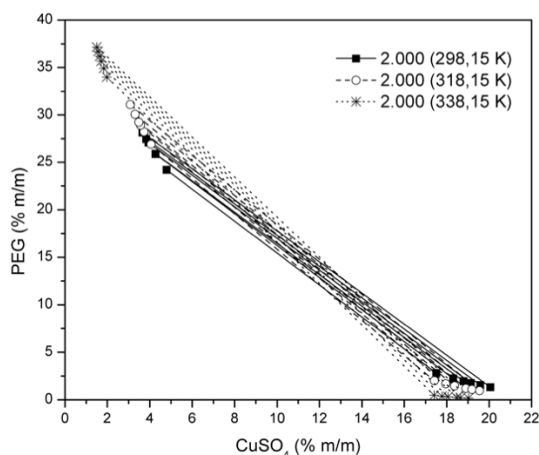
4.2.3. Efeito da temperatura e da massa molar do PEG nas linhas de amarração

Na FIGURA 13 (A) e (B) são apresentadas, simultaneamente, as linhas de amarração para o sistema PEG (2.000 e 6.000) + CuSO_4 + água em diferentes temperaturas (298,15; 318,15 e 338,15 K) com o objetivo de melhor visualizar o efeito da temperatura na inclinação das linhas de amarração.

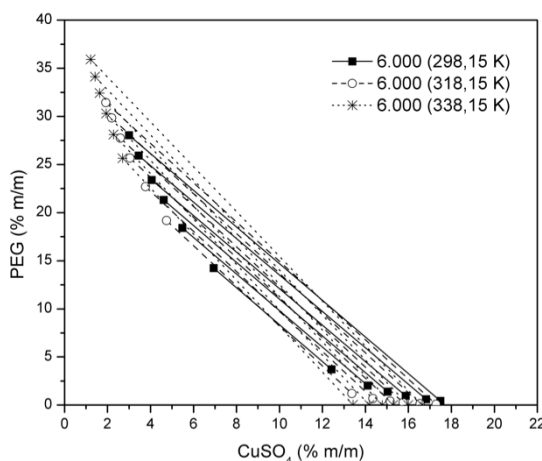
O comprimento das linhas de amarração (CLA) e inclinação da linha de amarração (ILA) dos sistemas compostos por PEG e CuSO_4 podem ser observadas nas TABELA 6 e TABELA 7 para as massa molares de 2.000 e 6.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Como esperado, pode-se verificar que a fase de topo é rica em PEG enquanto que a fase de fundo é rica em sal. Em relação ao CLA, pode-se observar que o seu valor aumenta de acordo com o aumento da diferença entre as composições das fases.

A inclinação da linha de amarração (ILA) de ambos os sistemas aumenta com o aumento da temperatura e de massa molar do polímero. Este comportamento já era esperado, pois o aumento da massa molar do polímero provoca aumento da hidrofobicidade da fase (CASCONI, ANDREWS E ASENJO, 1991).

FIGURA 13 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG 2.000 + CuSO_4 + ÁGUA (A) E PEG 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA (B) NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.



(A)



(B)

FONTE: O autor (2017)

A variação da ILA se deve ao fato de que o aumento da hidrofobicidade é intensificado pelo aumento de temperatura, a qual promove a migração de moléculas de água que solvatam o polímero da fase superior para a fase inferior.

Nas FIGURA 14 (A, B, C, D, E e F) são apresentadas as binodais, as linhas de amarração e as composições globais utilizadas para a obtenção das linhas de amarração dos sistemas PEG (2.000 e 6.000, respectivamente) + CuSO_4 + água nas temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K. Observa-se que houve paralelismo entre as linhas de amarração e que, portanto, a escolha da composição global do sistema não apresentou efeito significativo na inclinação das linhas de amarração.

TABELA 6 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 2.000 + CuSO₄+ ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
	PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 298,15 K							
1	12,0	12,0	4,8	24,2	17,5	2,8	-1,7	24,9
2	12,3	12,4	4,3	25,9	18,3	2,2	-1,7	27,5
3	12,4	12,4	4,3	25,9	18,8	1,9	-1,7	28,0
4	12,6	12,6	3,9	27,1	19,1	1,8	-1,7	29,5
5	12,7	12,8	3,8	27,5	19,6	1,5	-1,7	30,3
6	13,0	12,9	3,7	28,2	20,1	1,3	-1,6	31,4
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 318,15 K								
1	12,0	12,0	4,1	26,9	17,4	2,0	-1,9	28,3
2	12,2	12,3	3,7	28,2	18,0	1,7	-1,9	30,1
3	12,4	12,5	3,6	28,9	18,4	1,5	-1,9	31,2
4	12,6	12,6	3,5	29,2	18,9	1,2	-1,8	32,0
5	12,8	12,8	3,3	30,0	19,2	1,1	-1,8	33,0
6	13,0	13,0	3,1	31,1	19,5	0,9	-1,8	34,3
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 338,15 K								
1	12,1	12,0	2,0	34,0	17,4	0,5	-2,2	36,9
2	12,2	12,4	1,8	34,9	17,8	0,4	-2,2	38,0
3	12,5	12,4	1,7	35,7	18,1	0,3	-2,2	38,9
4	12,7	12,7	1,6	36,2	18,5	0,3	-2,1	39,7
5	12,8	12,8	1,6	36,7	18,6	0,2	-2,1	40,3
6	13,0	13,0	1,5	37,2	19,0	0,2	-2,1	40,9

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração

FONTE: O autor (2017)

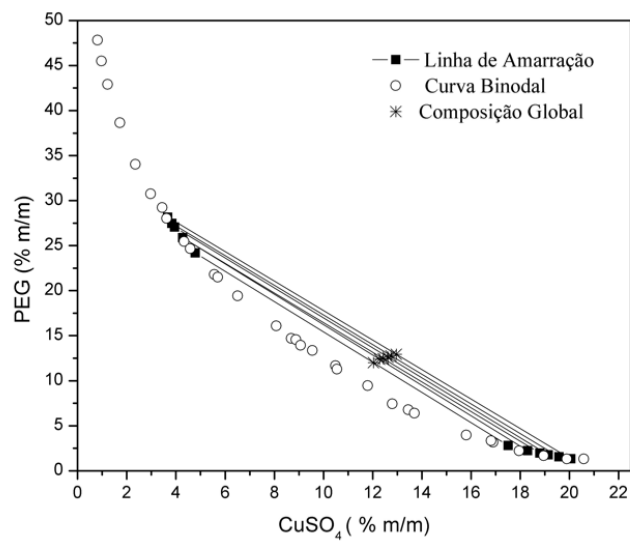
TABELA 7 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 6.000 + CuSO₄+ ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
	PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 298,15 K							
1	9,4	9,5	6,9	14,2	12,4	3,7	-1,9	11,9
2	9,9	9,9	5,5	18,4	14,1	2,0	-1,9	18,5
3	10,3	10,4	4,6	21,3	15,0	1,4	-1,9	22,5
4	10,7	10,7	4,1	23,4	15,9	0,9	-1,9	25,4
5	11,2	11,1	3,5	25,9	16,8	0,6	-1,9	28,6
6	11,6	11,6	3,0	28,0	17,5	0,4	-1,9	31,2
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 318,15 K								
1	9,4	9,4	4,7	19,2	13,4	1,2	-2,1	19,9
2	9,9	9,9	3,8	22,7	14,4	0,7	-2,1	24,4
3	10,3	10,5	3,0	25,7	15,1	0,4	-2,1	28,0
4	10,7	10,7	2,6	27,7	15,8	0,3	-2,1	30,5
5	11,2	11,1	2,2	29,8	16,6	0,1	-2,1	33,0
6	11,6	11,7	1,9	31,4	17,3	0,1	-2,0	34,9
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 338,15 K								
1	9,5	9,4	2,7	25,7	13,4	0,0	-2,4	27,8
2	10,0	10,0	2,3	28,1	14,2	0,0	-2,4	30,5
3	10,4	10,4	1,9	30,3	14,8	0,0	-2,4	32,9
4	10,8	10,8	1,6	32,4	15,3	0,0	-2,4	35,2
5	11,2	11,1	1,4	34,1	16,0	0,0	-2,3	37,1
6	11,6	11,6	1,2	35,9	16,6	0,0	-2,3	39,1

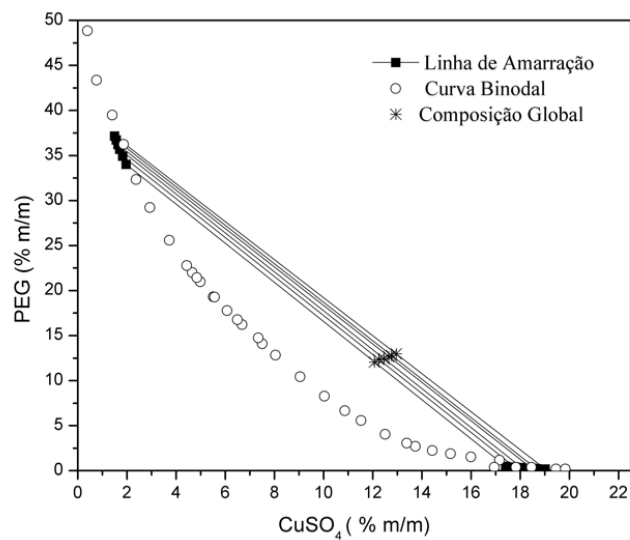
ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração

FONTE: O autor (2017)

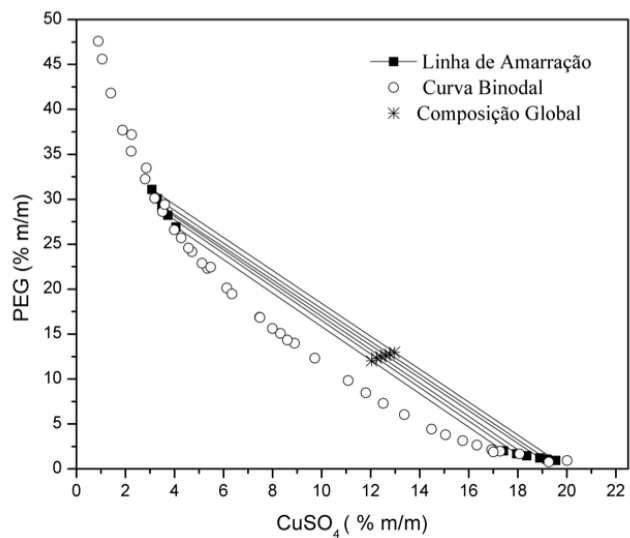
FIGURA 14 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K E PEG 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K.



(A)

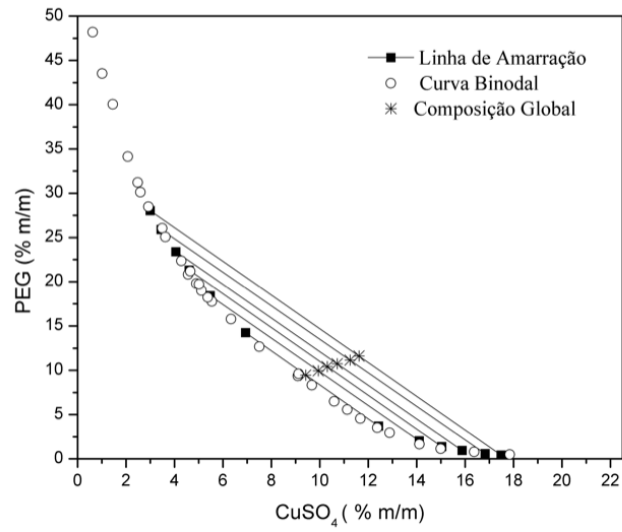


(B)

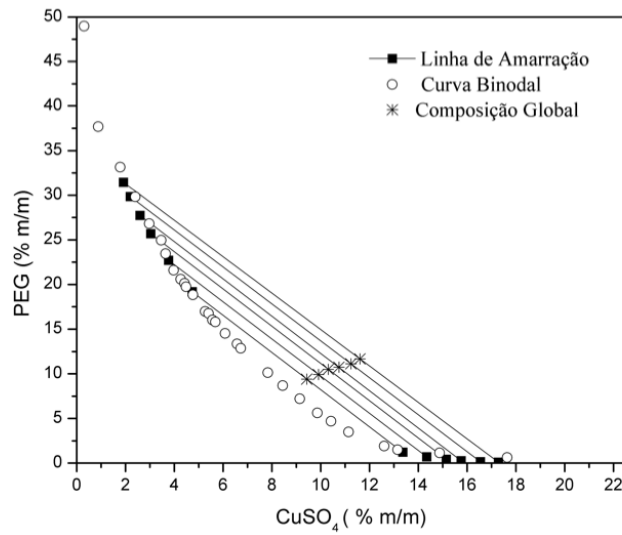


(C)

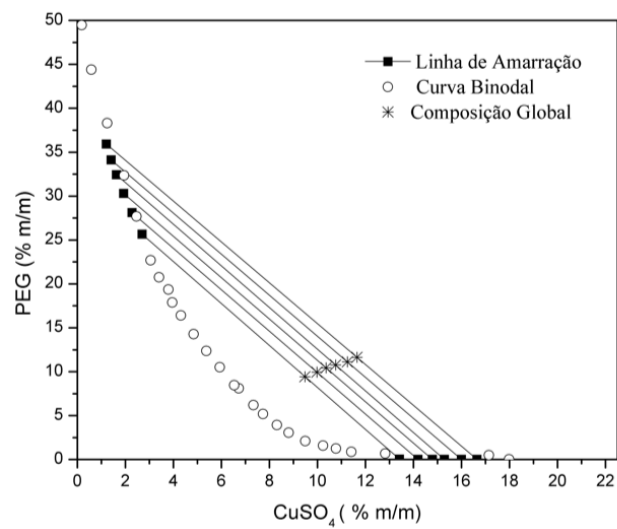
FIGURA 14 -CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K E PEG 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(D)



(E)



(F)

FONTE: O autor (2017)

Na TABELA 8 estão apresentados os parâmetros de correlação ajustáveis da metodologia de Merchuk A, B e C (equação 3.1). Pode-se observar que a equação 3.1 se ajustou bem aos dados experimentais da curva binodal, uma vez que os valores obtidos de R^2 foram próximos há 1 nas três temperaturas investigadas.

As informações referentes à verificação da consistência termodinâmica dos dados de ELL obtidos neste trabalho para os sistemas PEG (2.000 e 6.000) + CuSO_4 + água em diferentes temperaturas estão apresentadas na TABELA 9 e TABELA 10 para as correlações de Othmer-Tobias (1942) e Hand (1930), respectivamente.

TABELA 8 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DE MERCHUK (EQUAÇÃO 3.1) PARA AS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA PEG (2.000 e 6.000) + CuSO_4 + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	A	B	C	R^2
CuSO_4 +PEG 2000 (298,15 K)	74,90	-0,51	2,19E-04	1,000
CuSO_4 +PEG 2000 (318,15 K)	77,68	-0,52	2,84E-04	1,000
CuSO_4 +PEG 2000 (338,15 K)	67,50	-0,48	5,56E-04	0,999
CuSO_4 +PEG 6000 (298,15 K)	76,05	-0,57	5,30E-04	0,999
CuSO_4 +PEG 6000 (318,15 K)	64,41	-0,51	8,82E-04	0,997
CuSO_4 +PEG 6000 (338,15 K)	65,22	-0,54	2,43E-03	0,995

FONTE: O autor (2017)

De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2), que estão próximos de 1, pode-se afirmar que ambas as correlações atestam a consistência termodinâmica dos dados obtidos.

TABELA 9 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) PARA O SISTEMA PEG 2.000 e 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	F	D	R^2
CuSO_4 +PEG 2000 (298,15 K)	1,21	-0,73	0,963
CuSO_4 +PEG 2000 (318,15 K)	1,30	-1,04	0,965
CuSO_4 +PEG 2000 (338,15 K)	1,26	-1,31	0,982
CuSO_4 +PEG 6000 (298,15 K)	2,12	-2,35	0,999
CuSO_4 +PEG 6000 (318,15 K)	2,19	-2,69	0,987
CuSO_4 +PEG 6000 (338,15 K)	1,95	-2,57	0,993

FONTE: O autor (2017)

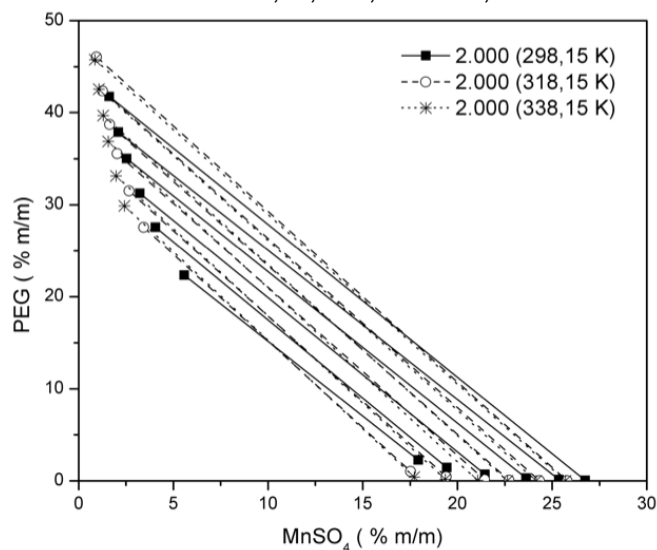
Na FIGURA 15 são apresentadas, simultaneamente, as linhas de amarração para o sistema PEG (2.000, 4.000 e 6.000, respectivamente) + MnSO_4 + água nas três temperaturas investigadas (298,15; 318,15 e 338,15 K) com o objetivo avaliar o efeito de temperatura sobre estes sistemas.

TABELA 10 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PEG 2.000 e 6.000 + CuSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

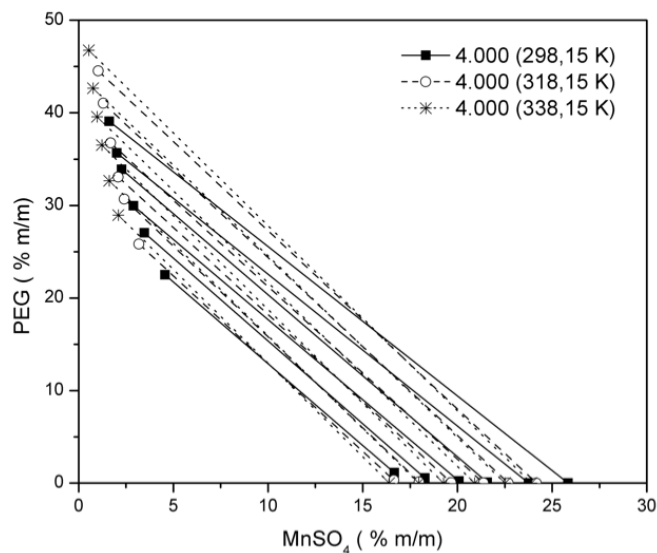
Sistemas	F'	D'	R ²
CuSO ₄ +PEG 2000 (298,15 K)	1,27	-0,85	0,963
CuSO ₄ +PEG 2000 (318,15 K)	1,35	-1,14	0,965
CuSO ₄ +PEG 2000 (338,15 K)	1,25	-1,31	0,982
CuSO ₄ +PEG 6000 (298,15 K)	2,22	-2,55	0,998
CuSO ₄ +PEG 6000 (318,15 K)	2,18	-2,69	0,985
CuSO ₄ +PEG 6000 (338,15 K)	1,88	-2,48	0,993

FONTE : O autor (2017)

FIGURA 15 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS (A) PEG 2.000 + MnSO₄ + ÁGUA, (B) PEG 4.000 + MnSO₄ + ÁGUA E (C) PEG 6.000 + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.

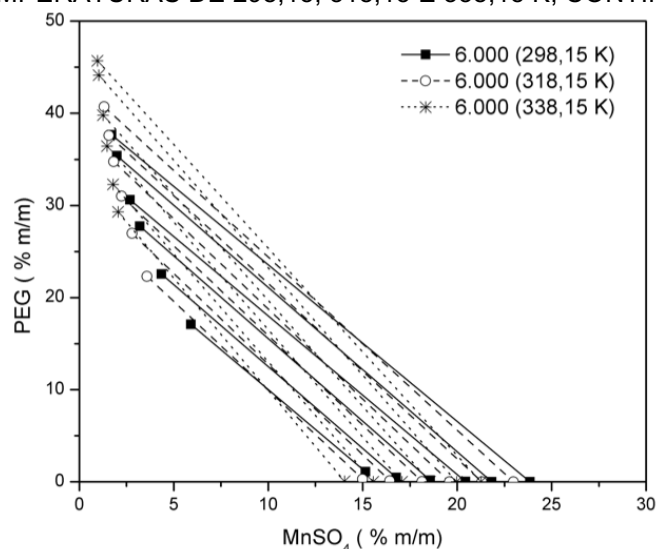


(A)



(B)

FIGURA 15 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS (A) PEG 2.000 + MnSO₄ + ÁGUA, (B) PEG 4.000 + MnSO₄ + ÁGUA E (C) PEG 6.000 + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K, CONTINUAÇÃO.



(C)

FONTE: O autor (2017)

TABELA 11 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 2.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15; 318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
	PEG 2.000 + MnSO ₄ + H ₂ O , T = 298,15 K							
1	11,8	12,0	5,6	22,3	17,9	2,3	-1,6	23,6
2	12,8	12,7	4,1	27,6	19,4	1,5	-1,7	30,3
3	13,8	13,8	3,2	31,2	21,4	0,7	-1,7	35,5
4	14,8	14,9	2,5	35,0	23,6	0,3	-1,7	40,6
5	15,7	15,8	2,1	37,9	25,4	0,1	-1,6	44,3
6	16,7	16,8	1,6	41,8	26,7	0,1	-1,7	48,7
PEG 2.000 + MnSO ₄ + H ₂ O , T = 318,15 K								
1	11,7	11,9	3,4	27,5	17,5	1,0	-1,9	30,0
2	12,8	12,6	2,7	31,5	19,4	0,4	-1,9	35,3
3	13,9	14,0	2,0	35,5	21,4	0,2	-1,8	40,4
4	14,7	14,9	1,6	38,7	22,7	0,1	-1,8	44,0
5	15,8	15,8	1,3	42,4	24,3	0,0	-1,8	48,2
6	16,8	16,7	0,9	46,1	25,8	0,0	-1,9	52,3
PEG 2.000 + MnSO ₄ + H ₂ O , T = 338,15 K								
1	11,7	12,0	2,4	29,9	17,7	0,4	-1,9	33,2
2	12,8	12,6	2,0	33,1	19,4	0,2	-1,9	37,2
3	13,7	13,9	1,6	36,9	21,1	0,1	-1,9	41,7
4	14,4	14,5	1,3	39,7	22,6	0,0	-1,9	45,0
5	15,8	15,7	1,1	42,6	24,2	0,0	-1,9	48,4
6	16,8	16,8	0,9	45,8	25,7	0,0	-1,9	52,1

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração

FONTE: O autor (2017)

Nas TABELA 11, TABELA 12 e TABELA 13 estão apresentados os dados de composições globais, das fases de topo e de fundo, comprimento e inclinação das linhas de amarração para o sistema PEG (2.000,4.000 e 6.000, respectivamente) + MnSO_4 + água nas temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K. Observa-se que estes sistemas apresentam a mesma tendência já observada no sistema composto por sulfato de cobre. A inclinação da linha de amarração (ILA) aumenta em maiores temperaturas e/ou com o aumento de massa molar do PEG, enquanto que o comprimento da linha de amarração aumenta de maneira proporcional ao aumento da diferença entre as composições das fases e o afastamento da curva binodal, uma função da temperatura. Podemos observar que o efeito de temperatura exerce uma maior influência sobre o comprimento das linhas de amarração quando comparado ao efeito que é exercido pelo aumento da massa molar. Em relação a inclinação da linha de amarração, ambos os fenômenos, aumento da temperatura e da massa molar, exercem efeito semelhante na inclinação das linhas de amarração.

TABELA 12 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 4.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
	PEG 4.000 + MnSO_4 + H_2O , T = 298,15 K							
1	10,9	11,0	4,56	22,50	16,67	1,12	-1,8	24,6
2	11,9	11,9	3,47	27,04	18,28	0,55	-1,8	30,3
3	12,9	12,8	2,90	29,96	20,07	0,22	-1,7	34,3
4	13,8	14,0	2,27	33,89	21,58	0,09	-1,8	38,9
5	14,9	14,9	2,02	35,68	23,76	0,02	-1,7	41,8
6	16,0	15,9	1,62	39,08	25,84	0,00	-1,7	46,0
PEG 4.000 + MnSO_4 + H_2O , T = 318,15 K								
1	11,8	12,0	3,2	25,8	16,6	0,3	-1,9	28,8
2	12,0	12,0	2,4	30,7	18,0	0,1	-2,0	34,3
3	12,9	12,8	2,1	33,1	19,7	0,0	-1,9	37,4
4	14,0	14,0	1,7	36,7	21,4	0,0	-1,9	41,7
5	14,9	14,9	1,3	41,0	22,7	0,0	-1,9	46,3
6	16,0	15,9	1,0	44,5	24,2	0,0	-1,9	50,2
PEG 4.000 + MnSO_4 + H_2O , T = 338,15 K								
1	10,9	11,1	2,1	29,0	16,4	0,0	-2,0	32,3
2	12,0	11,9	1,6	32,7	18,0	0,0	-2,0	36,5
3	12,9	12,8	1,2	36,5	19,3	0,0	-2,0	40,7
4	13,9	14,0	1,0	39,6	20,9	0,0	-2,0	44,3
5	14,5	17,7	0,8	42,7	22,5	0,0	-2,0	47,9
6	16,0	15,9	0,5	46,7	23,9	0,0	-2,0	52,3

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração
 FONTE: O autor (2017)

TABELA 13 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PEG 6.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
PEG 6.000 + MnSO ₄ + H ₂ O , T = 298,15 K								
1	9,9	10,0	5,9	17,1	15,1	1,1	-1,732	18,5
2	10,9	10,9	4,4	22,6	16,8	0,5	-1,778	25,3
3	11,9	12,1	3,2	27,8	18,6	0,2	-1,796	31,6
4	12,9	13,0	2,7	30,6	20,4	0,0	-1,722	35,3
5	14,0	14,0	2,0	35,4	21,8	0,0	-1,784	40,6
6	14,9	15,1	1,7	37,7	23,9	0,0	-1,701	43,7
PEG 6.000 + MnSO ₄ + H ₂ O , T = 318,15 K								
1	10,0	10,0	3,6	22,3	15,0	0,3	-1,930	24,8
2	11,0	10,9	2,8	27,0	16,4	0,1	-1,968	30,1
3	12,0	12,0	2,2	31,0	18,1	0,0	-1,948	34,8
4	13,0	13,0	1,8	34,8	19,6	0,0	-1,957	39,0
5	14,0	14,0	1,6	37,6	21,3	0,0	-1,904	42,5
6	14,9	15,2	1,3	40,7	23,0	0,0	-1,879	46,1
PEG 6.000 + MnSO ₄ + H ₂ O , T = 338,15 K								
1	9,9	10,1	2,1	29,3	14,0	0,1	-2,438	31,6
2	10,9	10,8	1,8	32,3	15,6	0,0	-2,341	35,1
3	11,9	12,0	1,5	36,4	17,1	0,0	-2,334	39,6
4	12,9	13,0	1,3	39,8	18,6	0,0	-2,301	43,4
5	14,0	14,0	1,0	44,1	20,0	0,0	-2,332	48,0
6	15,0	15,2	1,0	45,7	21,3	0,0	-2,251	50,0

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração

FONTE: O autor (2017)

Nas FIGURA 16 estão apresentadas as binodais, as linhas de amarração e as composições globais utilizadas para a obtenção das linhas de amarração dos sistemas PEG (2.000,4.000 e 6.000, respectivamente) + MnSO₄ + água nas temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K, respectivamente.

FIGURA 16 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM (A) T = 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15 K , PEG 4.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM (D) T = 298,15; (E) 318,15 E (F) 338,15 K E PEG 6.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM (G) T = 298,15; (H) 318,15 E (I) 338,15 K.

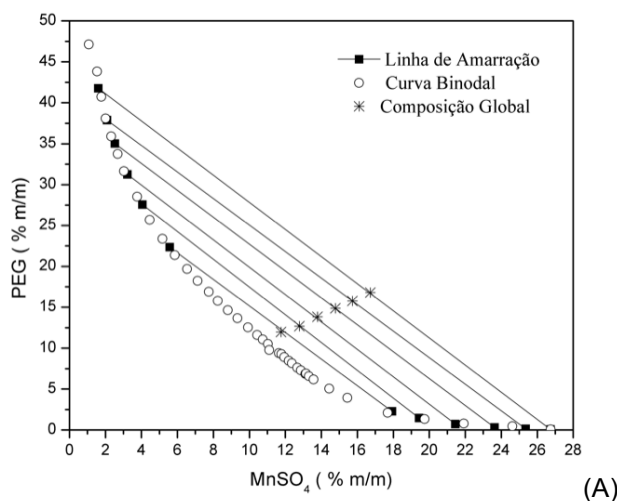
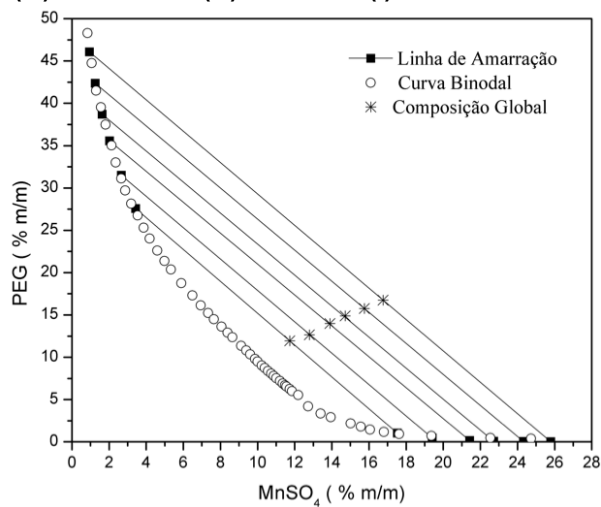
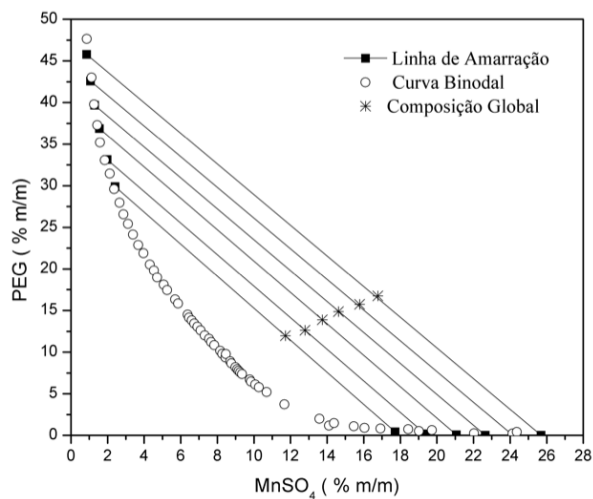


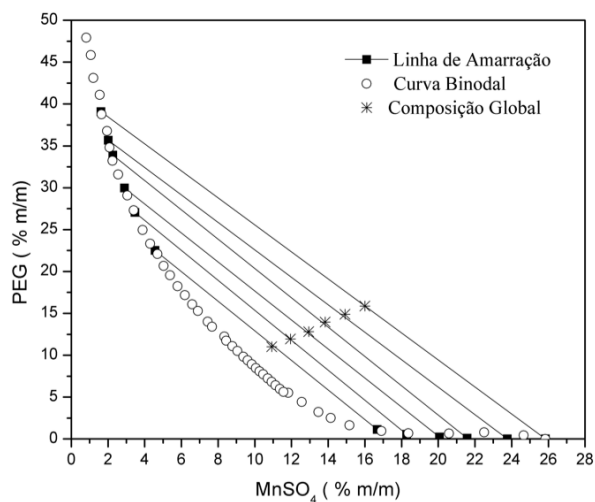
FIGURA 16 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K , PEG 4.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K E PEG 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (G) $T = 298,15$; (H) $318,15$ E (I) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(B)

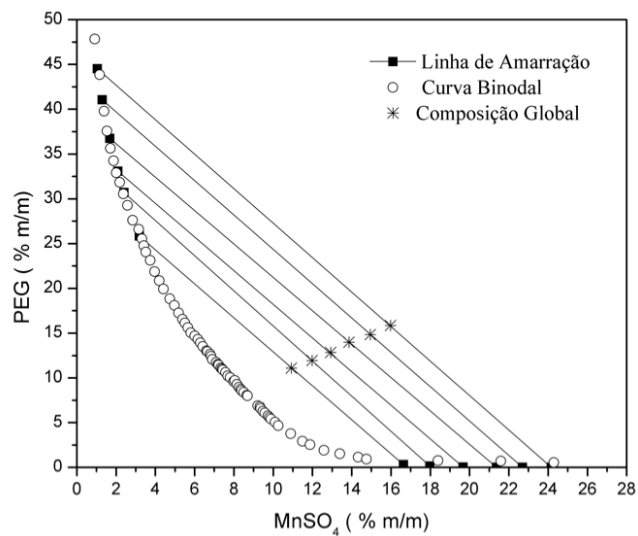


(C)

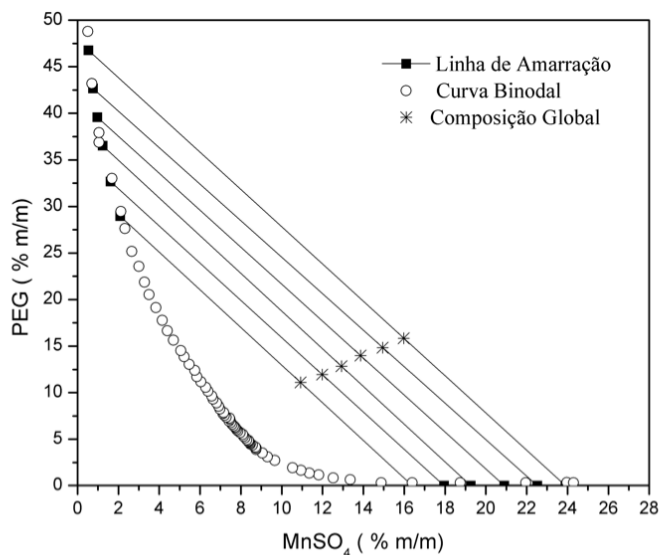


(D)

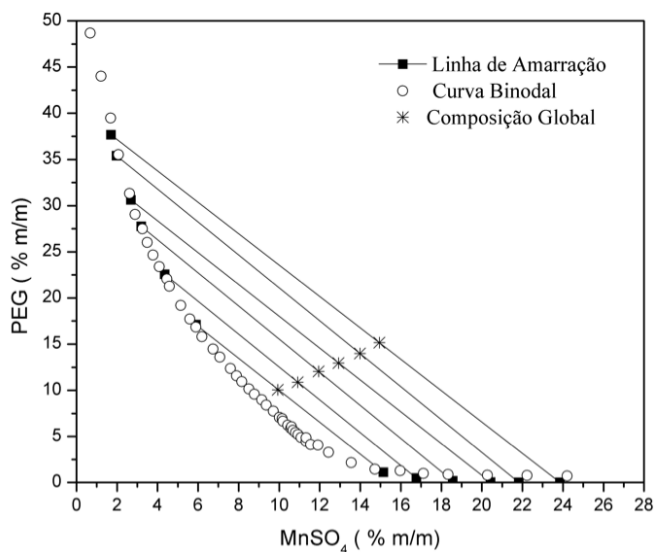
FIGURA 16 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K, PEG 4.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K E PEG 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (G) $T = 298,15$; (H) $318,15$ E (I) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(E)

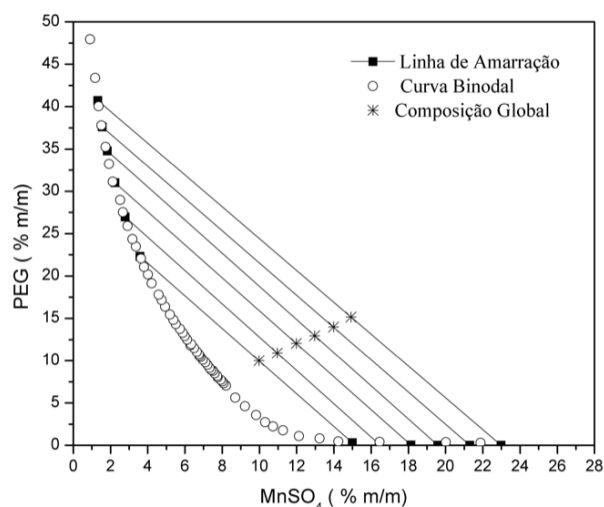


(F)

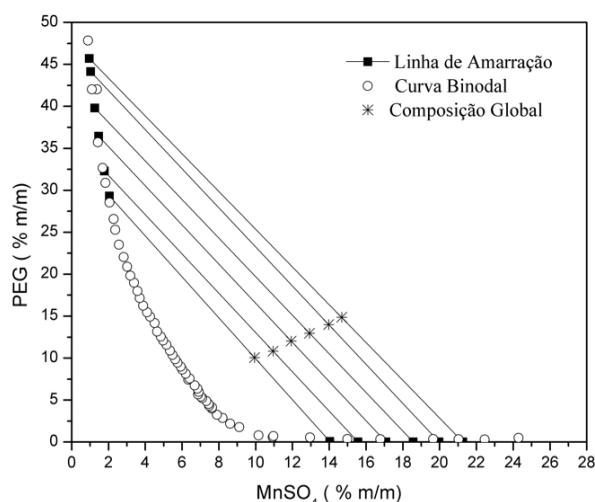


(G)

FIGURA 16 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PEG 2.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K , PEG 4.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K E PEG 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (G) $T = 298,15$; (H) $318,15$ E (I) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(H)



(I)

FONTE: O autor (2017)

Na TABELA 14 estão apresentados os parâmetros de correlação ajustáveis A, B e C da metodologia de Merchuk (equação 3.1). Observa-se que a equação 3.1 se ajustou bem aos dados experimentais da curva binodal.

As informações referentes à verificação da consistência termodinâmica dos dados de ELL obtidos neste trabalho para os sistemas PEG (2.000, 4.000 e 6.000, respectivamente) + MnSO_4 + água em diferentes temperaturas estão apresentadas na TABELA 15 e TABELA 16.

TABELA 14 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DE MERCHUK (EQUAÇÃO 3.1) PARA AS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA PEG (2.000 E 6.000) + MnSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	A	B	C	R ²
MnSO ₄ +PEG 2.000 (298,15 K)	82,83	-0,54	2,27E-04	0,999
MnSO ₄ +PEG 2.000 (318,15 K)	80,10	-0,57	3,67E-04	0,999
MnSO ₄ +PEG 2.000 (338,15 K)	85,21	-0,67	4,48E-04	0,998
MnSO ₄ +PEG 4.000 (298,15 K)	83,47	-0,60	4,06E-04	0,999
MnSO ₄ +PEG 4.000 (318,15 K)	89,85	-0,69	6,18E-04	0,999
MnSO ₄ +PEG 4.000 (338,15 K)	75,84	-0,66	1,43E-03	0,999
MnSO ₄ +PEG 6.000 (298,15 K)	83,09	-0,60	5,73E-04	0,998
MnSO ₄ +PEG 6.000 (318,15 K)	97,06	-0,76	8,46E-04	0,999
MnSO ₄ +PEG 6.000 (338,15 K)	117,55	-0,96	1,39E-03	0,996

FONTE: O autor (2017)

De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R²) pode-se confirmar a consistência termodinâmica dos dados obtidos, segundo as correlações de Othmer-Tobias (1942) e Hand (1930).

TABELA 15 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) PARA O SISTEMA PEG (2.000,4000 e 6.000) + MnSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	F	D	R ²
MnSO ₄ +PEG 2.000 (298,15 K)	1,65	-1,32	0,983
MnSO ₄ +PEG 2.000 (318,15 K)	1,64	-1,55	0,998
MnSO ₄ +PEG 2.000 (338,15 K)	1,43	-1,35	0,999
MnSO ₄ +PEG 4.000 (298,15 K)	1,38	-1,05	0,973
MnSO ₄ +PEG 4.000 (318,15 K)	1,71	-1,72	0,987
MnSO ₄ +PEG 4.000 (338,15 K)	1,58	-1,69	0,995
MnSO ₄ +PEG 6.000 (298,15 K)	1,90	-1,78	0,974
MnSO ₄ +PEG 6.000 (318,15 K)	1,63	-1,63	0,987
MnSO ₄ +PEG 6.000 (338,15 K)	1,48	-1,78	0,993

FONTE: O autor (2017)

TABELA 16 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PEG (2.000, 4.000 e 6.000) + MnSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	F'	D'	R ²
MnSO ₄ +PEG 2.000 (298,15 K)	1,65	-1,35	0,982
MnSO ₄ +PEG 2.000 (318,15 K)	1,61	-1,55	0,997
MnSO ₄ +PEG 2.000 (338,15 K)	1,41	-1,34	0,999
MnSO ₄ +PEG 4.000 (298,15 K)	1,35	-1,04	0,971
MnSO ₄ +PEG 4.000 (318,15 K)	1,67	-1,70	0,987
MnSO ₄ +PEG 4.000 (338,15 K)	1,54	-1,65	0,995
MnSO ₄ +PEG 6.000 (298,15 K)	1,86	-1,75	0,971
MnSO ₄ +PEG 6.000 (318,15 K)	1,60	-1,61	0,987
MnSO ₄ +PEG 6.000 (338,15 K)	1,45	-1,77	0,994

FONTE: O autor (2017)

4.3. SISTEMAS DE DUAS FASES AQUOSAS COMPOSTO POR PVP

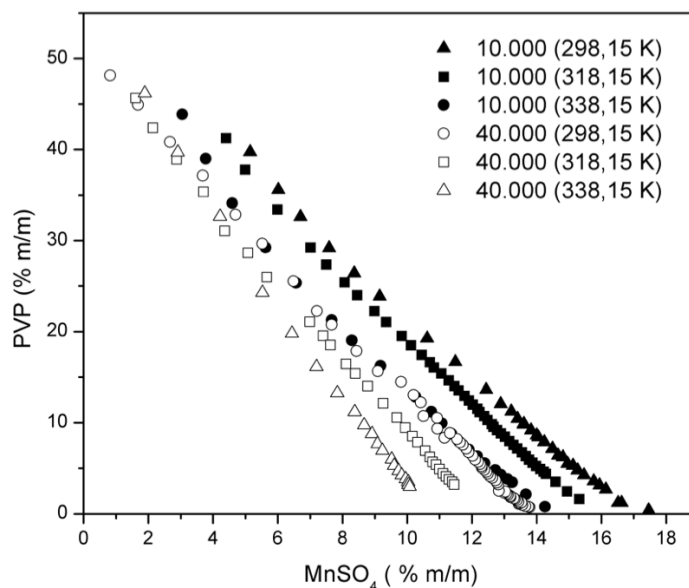
Nesta seção do trabalho são apresentados os dados obtidos do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas de duas fases aquosas composto por polivinilpirrolidona (PVP) e sulfato de manganês (MnSO_4). Estes sistemas foram investigados quanto à influência da massa molar do PVP na região de duas fases e a influência da temperatura na região de duas fases e nas linhas de amarração.

4.3.1. Efeito da massa molar do PVP na região de duas fases dos sistemas

A influência da massa molar do PVP sobre as curvas de equilíbrio dos sistemas PVP + MnSO_4 + água, foi analisada através da obtenção das curvas binodais, variando a massa molar do PVP (10.000 e 40.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). O comportamento da binodal de cada sistema foi investigado em três temperaturas diferentes (298,15; 318,15 e 338,15 K). Na FIGURA 17 são apresentadas as curvas binodais para o sistema PVP + MnSO_4 + água às temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K. As tabelas com os dados experimentais das curvas binodais destes sistemas são apresentadas no APÊNDICE C.

Observa-se na FIGURA 17, que o aumento da massa molar da polivinilpirrolidona, resulta em uma leve diminuição da região monofásica. Ou seja, para uma mesma composição de PVP 40.000 é necessária uma quantidade menor de MnSO_4 para que ocorra a formação das fases quando comparado ao PVP 10.000.

FIGURA 17 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PVP10.000 E 40.000 + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.



FONTE: O autor (2017)

4.3.2. Efeito da temperatura na região de duas fases dos sistemas nos SDFA

Na FIGURA 17, observa-se também a influência da temperatura sobre as curvas binodais dos sistemas composto por PVP + MnSO_4 + água. As curvas binodais destes sistemas apresentam um leve efeito com a variação da temperatura. Entretanto, é possível notar um aumento da região heterogênea com o aumento da temperatura para ambos os sistemas.

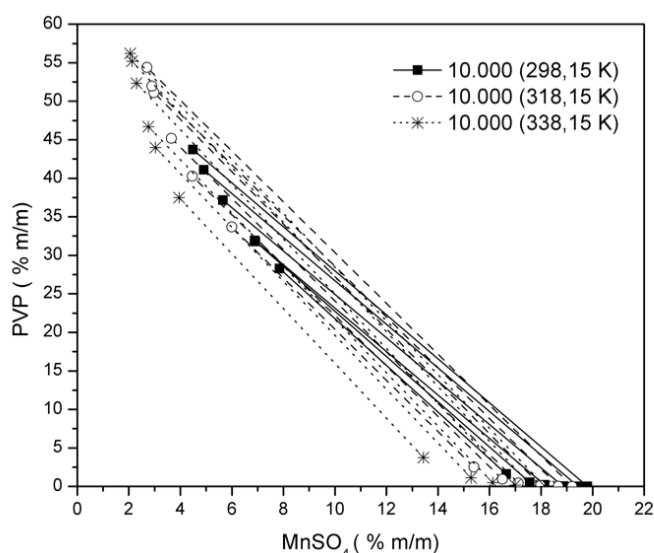
Verificou-se que as interações das ligações de hidrogênio de PVP são enfraquecidas com o aumento de temperatura. A diminuição da solubilidade do PVP em água resulta do enfraquecimento da interação água-PVP quando a temperatura é elevada. Assim, em temperaturas mais elevadas há uma maior tendência do sistema em promover a separação de fases, resultando na expansão da região heterogênea.

Os dados experimentais das curvas binodais, realizadas nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 338,15 K, estão apresentados no Anexo B deste trabalho.

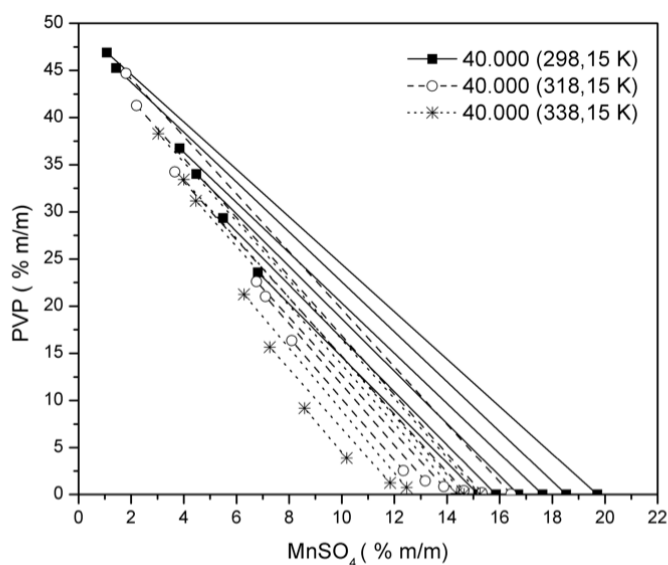
4.3.3. Efeito da temperatura e da massa molar do PVP nas linhas de amarração

As linhas de amarração experimentais obtidas para os sistemas compostos por PVP 10.000 + MnSO₄ + água e PVP 40.000 + MnSO₄ + água são comparados na FIGURA 18, para as temperaturas de 298,15, 318,15 e 338,15 K. A inclinação e comprimento de linhas de amarração aumentam com um aumento da temperatura, conforme observado nos sistemas de duas fases aquosas compostos por PEG apresentados previamente (4.2.3).

FIGURA 18 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS (A) PVP10.000 + MnSO₄ + ÁGUA E (B) PVP40.000 + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.



(A)



(B)

FONTE: O autor (2017)

Analisando os dados experimentais das linhas de amarração apresentados na TABELA 17 e TABELA 18, a concentração de PVP na fase superior, que está em equilíbrio com certa concentração de sal na fase inferior, diminui com o aumento da temperatura. Isto ocorre devido ao fato do PVP se torna mais hidrofóbico com o aumento da temperatura (HARTOUNIAN et al. 1993).

O mesmo ocorre com o aumento da massa molar do PVP, visto que para os sistemas compostos por PVP 40.000 foi encontrado uma maior inclinação e maior comprimento de linha de amarração. Isto pode ser devido ao fato de que o PVP com massa molar maior necessita de menor quantidade de sal para formar o sistema de duas fases aquosas.

TABELA 17 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PVP 10.000+ MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K								
1	14,7	7,7	7,9	28,3	16,7	1,6	-3,0	28,2
2	15,1	7,9	6,9	31,8	17,6	0,5	-3,0	33,3
3	15,3	8,1	6,9	31,9	18,1	0,2	-2,9	34,5
4	15,9	8,3	5,7	37,2	18,8	0,1	-2,9	39,4
5	16,5	8,4	4,9	41,1	19,4	0,0	-2,8	44,3
6	16,8	8,7	4,5	43,7	19,8	0,0	-2,9	46,2
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K								
1	13,9	7,3	6,0	33,7	15,4	2,5	-3,3	33,0
2	14,5	7,6	4,5	40,3	16,5	0,9	-3,3	41,2
3	14,9	7,9	3,7	45,2	17,1	0,4	-3,3	47,3
4	15,6	8,2	3,0	51,1	18,0	0,1	-3,4	53,4
5	16,2	8,3	2,9	52,0	18,7	0,0	-3,3	54,2
6	16,6	8,6	2,7	54,4	19,2	0,0	-3,3	57,1
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K								
1	12,8	6,6	4,0	37,5	13,4	3,8	-3,4	35,0
2	13,6	7,1	3,0	44,0	15,3	1,1	-3,5	45,1
3	14,1	7,4	2,8	46,7	16,1	0,5	-3,6	48,4
4	14,9	7,6	2,3	52,4	17,0	0,2	-3,5	54,2
5	15,5	7,8	2,1	55,2	17,6	0,1	-3,5	57,3
6	15,8	8,2	2,1	56,2	18,2	0,0	-3,5	58,0

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração

FONTE : O autor (2017)

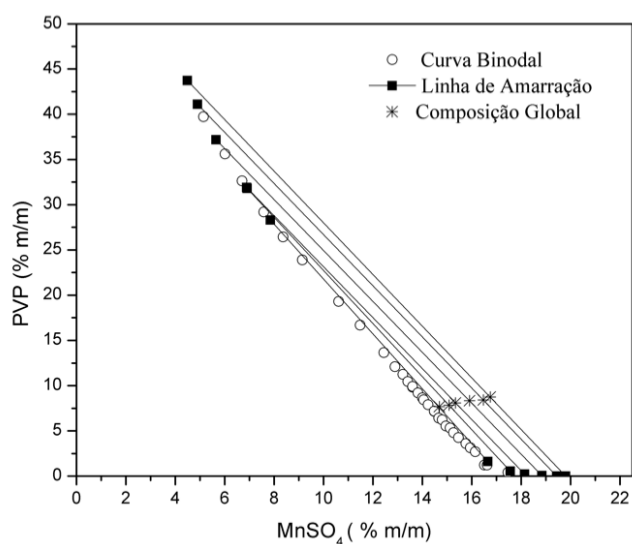
TABELA 18 - COMPOSIÇÕES GLOBAIS E DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, COMPRIMENTO E INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA O SISTEMA PVP 40.000+ MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO GLOBAL (%)		COMPOSIÇÃO TOPO (%)		COMPOSIÇÃO FUNDO (%)		ILA	100.CLA
	SAL	PEG	SAL	PEG	SAL	PEG		
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K								
1	12,8	6,7	6,8	23,6	15,2	0,0	-2,81	24,7
2	13,4	6,9	5,5	29,3	15,9	0,0	-2,83	31,2
3	14,1	7,3	4,5	34,0	16,7	0,0	-2,78	35,8
4	14,7	7,7	3,9	36,8	17,6	0,0	-2,67	39,2
5	15,5	8,0	1,4	45,3	18,5	0,0	-2,65	48,3
6	16,4	8,3	1,1	46,9	19,7	0,0	-2,52	51,0
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K								
1	11,3	5,9	8,1	16,3	12,4	2,5	-3,25	14,8
2	11,7	6,1	7,1	21,0	13,2	1,5	-3,22	21,0
3	12,2	6,4	6,8	22,6	13,9	0,8	-3,06	23,2
4	12,7	6,7	3,7	34,3	14,6	0,4	-3,08	36,3
5	13,2	6,9	2,2	41,3	15,3	0,2	-3,13	43,5
6	14,1	7,2	1,8	44,7	16,4	0,0	-3,06	47,2
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K								
1	9,9	5,2	8,6	9,2	10,2	3,9	-3,30	06,6
2	10,5	5,5	7,3	15,7	11,8	1,2	-3,15	15,3
3	11,0	5,6	6,3	21,2	12,5	0,7	-3,32	21,4
4	12,4	6,3	4,5	31,2	14,4	0,1	-3,14	33,2
5	12,5	6,6	4,0	33,4	14,6	0,1	-3,13	35,6
6	13,2	6,9	3,0	38,3	15,2	0,0	-3,13	40,4

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração

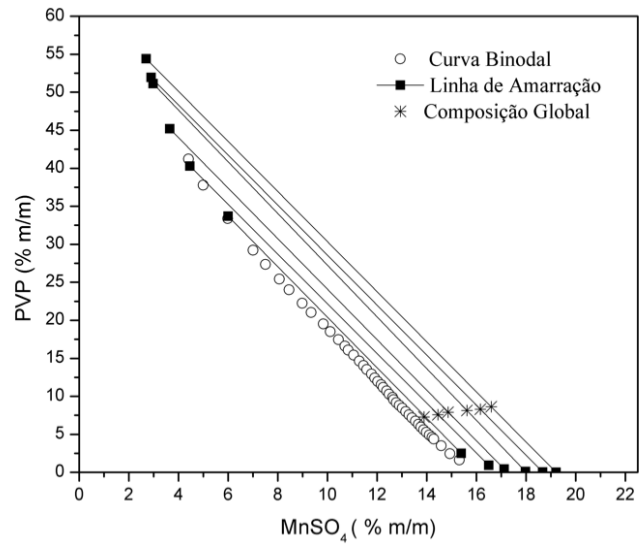
FONTE : O autor (2017)

FIGURA 19 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PVP 10.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM (A) T = 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15 K, PVP 40.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM (D) T = 298,15; (E) 318,15 E (F) 338,15 K.

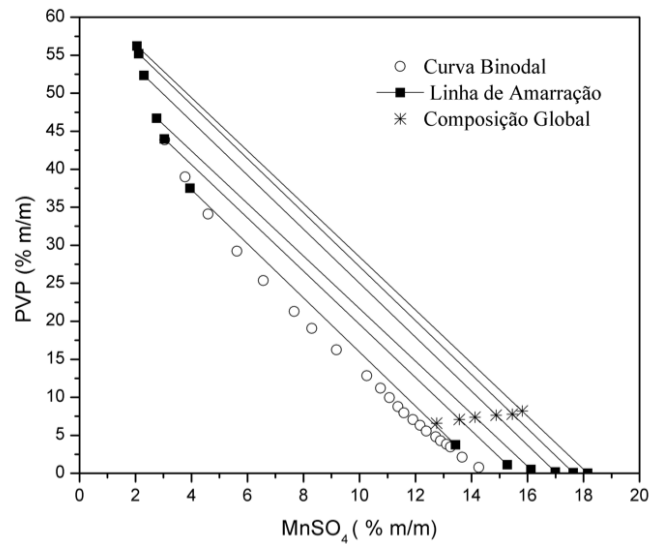


(A)

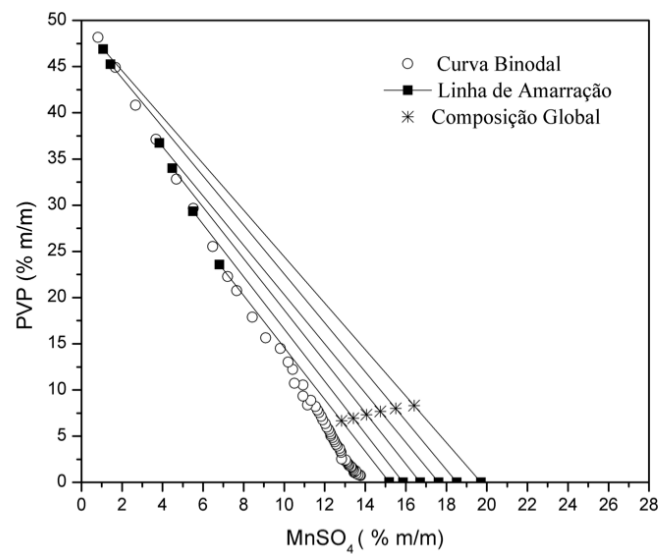
FIGURA 19 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PVP 10.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K, PVP 40.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(B)

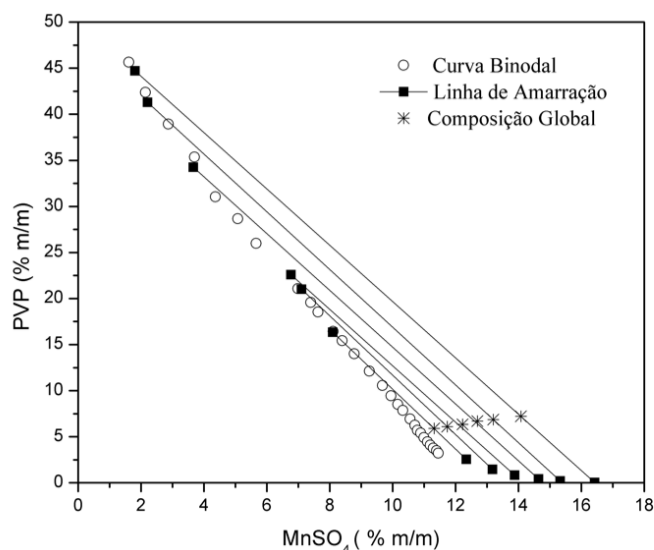


(C)

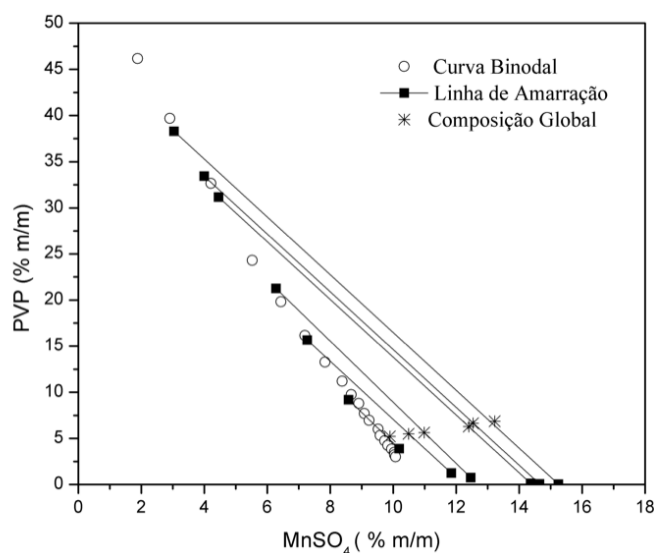


(D)

FIGURA 19 - CURVA BINODAL E LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR PVP 10.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (A) $T = 298,15$; (B) $318,15$ E (C) $338,15$ K, PVP 40.000 + MnSO_4 + ÁGUA EM (D) $T = 298,15$; (E) $318,15$ E (F) $338,15$ K, CONTINUAÇÃO.



(E)



(F)

FONTE: O autor (2017)

Na TABELA 19 estão apresentados os parâmetros A, B, C, D, E e F da equação 3.7 utilizada na aplicação da metodologia de Merchuk et al. (1998) para o sistema PVP (10.000 e 40.000) + MnSO_4 + H_2O . Pode-se observar que houve um bom ajuste da equação aos dados experimentais, o qual é comprovado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 .

TABELA 19 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DE MERCHUK (EQUAÇÃO 3.7) PARA AS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA PVP (10.000 E 40.000) + MnSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	A	B	C	D	E	F	R ²
MnSO ₄ +PVP 10.000 (298,15 K)	5,64	-0,92	0,19	-0,02	1,28E-03	-3,05E-05	0,999
MnSO ₄ + PVP 10.000 (318,15 K)	5,28	-0,83	0,18	-0,02	1,28E-03	-3,05E-05	0,998
MnSO ₄ + PVP 10.000 (338,15 K)	5,09	-0,80	0,18	-0,02	1,28E-03	-3,05E-05	0,999
MnSO ₄ + PVP 40.000 (298,15 K)	4,03	-0,25	0,10	-0,02	2,34E-03	-8,29E-05	0,999
MnSO ₄ + PVP 40.000 (318,15 K)	4,50	-0,61	0,16	-0,02	1,28E-03	-3,05E-05	0,996
MnSO ₄ + PVP 40.000 (338,15 K)	4,51	-0,57	0,15	-0,02	1,28E-03	-3,05E-05	0,999

FONTE: O autor (2017)

As informações referentes à verificação da consistência termodinâmica dos dados de ELL obtidos neste trabalho para os sistemas PVP 10.000+ MnSO₄ + água e PVP 40.000 + MnSO₄ + água em diferentes temperaturas estão apresentadas nas TABELA 20 e TABELA 21.

De acordo com os dados apresentados, pode-se atestar a consistência termodinâmica dos dados experimentais obtidos para estes sistemas.

TABELA 20 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS (1942) PARA O SISTEMA PVP (10.000 E 40.000) + MnSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	F	D	R ²
MnSO ₄ +PVP 10.000 (298,15 K)	3,20	-4,17	0,958
MnSO ₄ + PVP 10.000 (318,15 K)	3,25	-4,89	0,975
MnSO ₄ + PVP 10.000 (338,15 K)	2,23	-3,61	0,982
MnSO ₄ + PVP 40.000 (298,15 K)	3,35	-4,66	0,961
MnSO ₄ + PVP 40.000 (318,15 K)	4,66	-7,46	0,953
MnSO ₄ + PVP 40.000 (338,15 K)	3,90	-6,20	0,995

FONTE: O autor (2017)

TABELA 21 - PARÂMETROS AJUSTÁVEIS DA CORRELAÇÃO DE HAND (1930) PARA O SISTEMA PVP (10.000 E 40.000) + MnSO₄ + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Sistemas	F'	D'	R ²
MnSO ₄ +PVP 10.000 (298,15 K)	3,34	-4,47	0,961
MnSO ₄ + PVP 10.000 (318,15 K)	3,46	-5,27	0,963
MnSO ₄ + PVP 10.000 (338,15 K)	2,49	-4,06	0,987
MnSO ₄ + PVP 40.000 (298,15 K)	3,11	-4,34	0,959
MnSO ₄ + PVP 40.000 (318,15 K)	4,82	-7,78	0,953
MnSO ₄ + PVP 40.000 (338,15 K)	4,15	-6,71	0,991

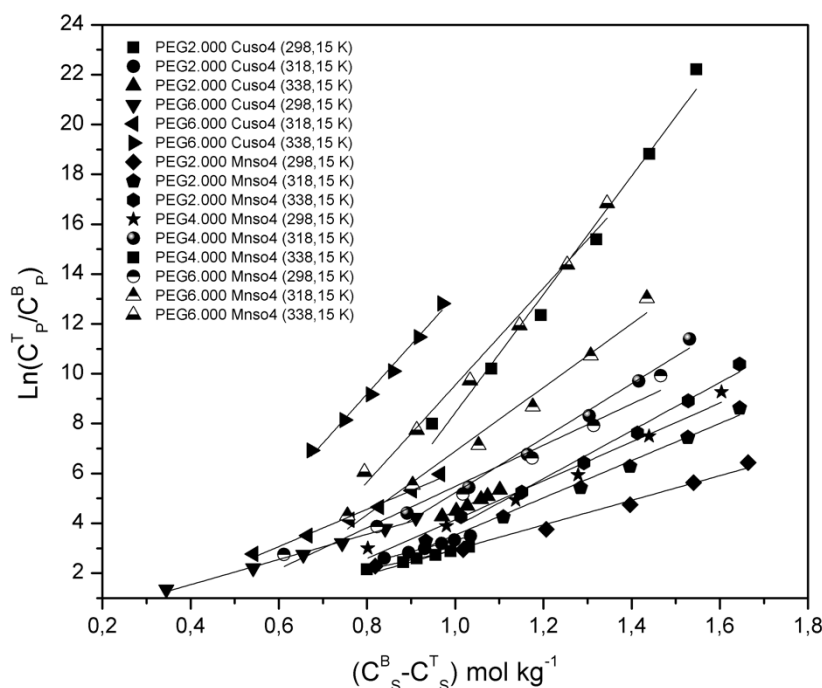
FONTE: O autor (2017)

4.4. EFEITO DE *SALTING-OUT* DO SAL NOS DIFERENTES SISTEMAS

A separação de fase causada pelo efeito de *salting-out* refere-se à capacidade de sal em induzir a segregação da outra substância para a fase oposta. Na TABELA 22 estão apresentados os resultados do ajuste da equação de Setschenow aos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas avaliados neste trabalho.

Na FIGURA 20 observa-se o resultado deste ajuste. A partir do ajuste linear dos dados experimentais é possível obter os valores dos coeficientes de *salting-out* dos diferentes sais (K_s) e dos polímeros (K_p) através da equação 2.15.

FIGURA 20 – GRÁFICO DE SETSCHENOW PARA OS SISTEMAS PEG (2.000 E 6.000) + CuSO_4 + ÁGUA E PEG (2.000, 4.000 E 6.000) + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15K.



FONTE: O autor (2017)

Analisando a TABELA 22 observa-se que o coeficiente de *salting-out* do sal (K_s) para ambos os sais, CuSO_4 e MnSO_4 , varia em função da temperatura e da massa molar do polímero. Para todos os sistemas estudados, o aumento de temperatura resultou em um incremento no valor do coeficiente de *salting-out*. Esse mesmo comportamento foi descrito por Zafarani-Moattar e Sadeghi (2008) no estudo do efeito de temperatura no *salting-out* do sal no sistema de

duas fases aquosas formado por PEG + NaH₂PO₄+ água. O aumento do coeficiente de salting-out reflete-se diretamente no diagrama de fases, fazendo que a curva binodal se desloque para a esquerda, causando assim uma diminuição da região monofásica, ou seja aumento da região de duas fases (HEY, JACKSOND E YAN, 2005).

Para os sistemas com polímeros de maior massa molar, observou-se também um incremento do valor de K_s . Uma hipótese para este fenômeno pode estar relacionada ao fato de que quanto maior a massa molar do polímero, menor é a quantidade de sal necessária para que ocorra a separação das fases. Desta forma, nessa condição, polímero com maior massa molar, o sal apresenta um maior poder de segregação de fase e conseqüentemente um maior coeficiente de *salting-out*.

TABELA 22 - PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A EQUAÇÃO DE SETSCHENOW, REGRESSÃO LINEAR (R^2) PARA AS LINHAS DE AMARRAÇÃO PARA OS SISTEMAS PEG (2.000 E 6.000) + CuSO₄ + ÁGUA (3) E PEG (2.000 4.000 E 6.000) + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.

T (K)	$K_s/\text{kg mol}^{-1}$	Intercepção (K_p)	R^2	sd*
PEG 2.000 + CuSO ₄ + H ₂ O				
298,15	3,91	-0,99	0,998	0,012
318,15	4,63	-1,31	0,999	0,011
338,15	8,20	-3,70	0,998	0,016
PEG 6.000 + CuSO ₄ + H ₂ O				
298,15	5,06	-0,49	0,994	0,074
318,15	7,48	-1,42	0,988	0,116
338,15	19,76	-6,62	0,991	0,189
PEG 2.000 + MnSO ₄ + H ₂ O				
298,15	4,95	-2,00	0,986	0,171
318,15	7,47	-3,94	0,988	0,203
338,15	9,65	-5,79	0,989	0,218
PEG 4.000 + MnSO ₄ + H ₂ O				
298,15	7,80	-3,65	0,979	0,309
318,15	10,92	-5,69	0,988	0,264
338,15	23,75	-15,32	0,985	0,604
PEG 6.000 + MnSO ₄ + H ₂ O				
298,15	8,27	-2,79	0,973	0,395
318,15	12,77	-5,87	0,980	0,420
338,15	19,46	-9,92	0,987	0,422

Fonte : O Autor , *sd = $\left(\frac{\sum_{i=1}^N (y^{cal} - y^{exp})^2}{N}\right)^{\frac{1}{2}}$ onde N é o número de pontos das linhas de amarração. Sendo $y = \ln\left(\frac{C_p^T}{C_p^B}\right)$

Para os sais de sulfato empregados neste trabalho, CuSO₄ e MnSO₄, a ordem de classificação dos valores de K_s foi Cu²⁺ < Mn²⁺. Esta característica

pode ser atribuída à maior cosmotropicidade dos cátions Mn^{2+} em relação ao cátion Cu^{2+} . A tendência do efeito dos íons no processo de separação de fases tem sido diretamente correlacionada na literatura com a série de Hofmeister (HOFMEISTER., 1888). Bridges, Gutowski e Rogers (2007), correlacionaram o conceito de energia livre de Gibbs de hidratação dos íons com a capacidade de promover a separação das fases. Observa-se na TABELA 23 que a ordem para energia livre de Gibbs de hidratação segue a mesma ordem para a capacidade dos íons em promover a separação de fases, conforme descrito pela série de Hofmeister.

TABELA 23 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE HIDRATAÇÃO PARA OS ÍONS DE MANGANÊS E DE COBRE.

Íon	$\Delta_{Hid}G / kj mol^{-1}$
Mn^{2+}	-1760
Cu^{2+}	-400

Fonte : Valores experimentais de Marcus (1991)

4.5. EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE PEG POR PVP

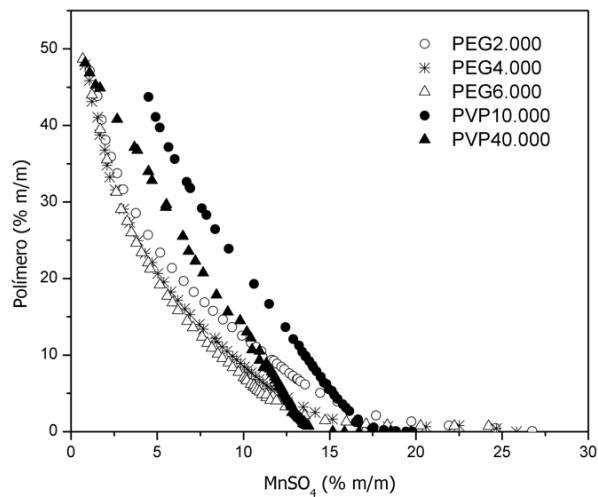
Nesta seção é discutida a substituição do polietilenoglicol (PEG) pela polivinilpirrolidona (PVP) nos sistemas formados por polímero, sulfato de manganês e água. As curvas binodais obtidas para os sistemas de PEG 2.000, PEG 4.000, PEG 6.000, PVP 10.000 e PVP 40.000 nas temperaturas de 298,15; 318,15 e 338,15 K são apresentadas na (FIGURA 21) (A), (B) e (C) respectivamente.

Como pode-se observar, o comportamento da curva binodal obtida para o sistema PVP possui uma tendência linear, diferentemente do comportamento para os sistemas de PEGs que possuem tendência a ser exponencial.

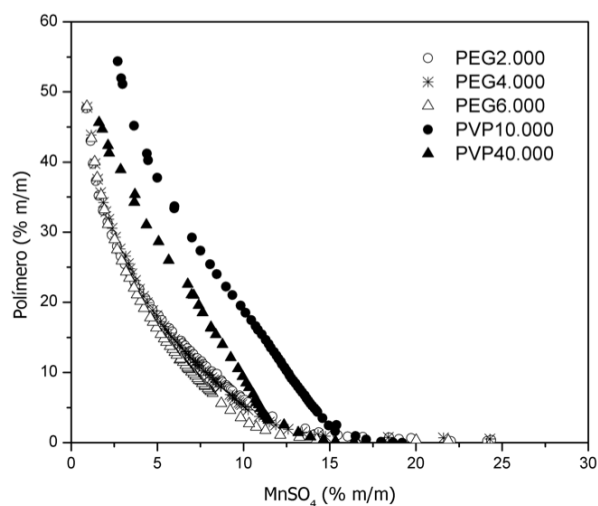
Isto implica em uma maior região heterogênea nos sistemas compostos por PEG, inclusive para PEGs de menor massa molar. A maior região de duas fases dos sistemas compostos por PEG é resultado do fato de que as ligações de hidrogênio entre o polímero e a água são mais fortes quando o polímero

empregado é o PEG. Assim sendo, o PEG apresenta uma maior capacidade em formar SDFA, resultando em uma região de duas fases maior.

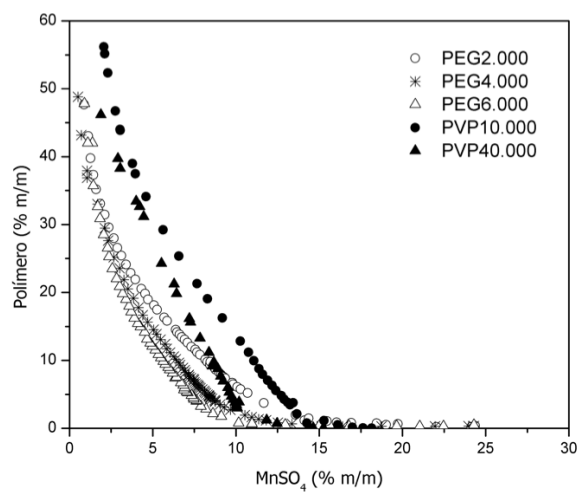
FIGURA 21 - CURVAS BINODAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO PARA OS SISTEMAS PEG (2.000, 4.000 E 6.000) + MnSO_4 + ÁGUA E PVP (10.000 E 40.000) + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE (A) 298,15; (B) 318,15 E (C) 338,15K.



(A)



(B)



(C)

FONTE: O autor (2017)

Isto indica que, para polímeros de mesma massa molar, a região de duas fases será maior em sistemas compostos por PEG. A região de duas fases maior resulta em maior possibilidade e facilidade de formação de fases, ou seja, mais combinações de concentração de polímero e sal são possíveis para formar o SDFA.

4.6. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Neste trabalho, o método proposto por Stragevitch e D'Ávila (1997) foi utilizado para realizar as estimativas dos parâmetros do modelo NRTL e UNIQUAC, conforme descrito na seção 3.5.

Os valores dos parâmetros de volume e superfície de cada componente necessário para a modelagem do modelo UNIQUAC, utilizados neste trabalho, são apresentados na TABELA 24.

TABELA 24 – PARÂMETROS DE VOLUME (R) E SUPERFÍCIE DE ÁREA (Q) UTILIZADOS NO MODELO UNIQUAC.

	r	q	Referência
PEG 2.000	73,44	61,56	M. Perumalsamy e T. Murugesan (2006)
PEG 4.000	145,70	121,50	Y.P. Jimenez e H.R. Galleguillos (2011)
PEG 6.000	213,92	178,00	Zafarani-Moattar e R. Sadeghi (2004)
PVP*	4,2012*	3,124*	Zhang et al. (2005)
CuSO ₄	8,62	7,16	H. Rasa e H. Modarress (2008)
MnSO ₄	16,29	16,74	M.C. Iliuta, K. Thomsen e P. Rasmussen (2002)
Água	0,92	1,40	H. Rasa e H. Modarress (2008)

*Valor por unidade de cadeia polimérica.

Os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, obtidos para os sistemas composto por PEG, com o seus respectivos desvios quadráticos médios (rmsd do inglês, *root-mean-square-deviation*), estão listados nas TABELA 25 e TABELA 26, respectivamente.

Para avaliar quantitativamente a qualidade do ajuste dos modelos NRTL e UNIQUAC utilizou-se o cálculo dos rmsd (*root-mean-square-deviation*), que mede o grau de concordância entre os dados experimentais e calculados pelos modelos termodinâmicos. Para o sistema estudado o maior desvio encontrado foi de 0,84%, para 18 linhas de amarração, abaixo do desvio considerado adequado na literatura, 2 % (SÉ e AZNAR, 2002), indicando uma boa correlação dos modelos NRTL e UNIQUAC com os dados experimentais.

TABELA 25 - PARÂMETROS AJUSTADOS NO MODELO NRTL PARA O SISTEMA PEG (2000 E 6000) + CuSO₄ + ÁGUA e PEG (2.000,4.000 E 6.000) + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.

i/j	A _{0ij}	A _{0ji}	A _{1ij}	A _{1ji}	α _{ij}	rmsd (%)
PEG 2.000-CuSO ₄	318,4	2451,1	0,41911	0,24295	0,2000	
PEG 2.000-água	-2266,8	8977,0	0,77506	0,06789	0,3647	0,84
CuSO ₄ - água	55,0	1239,4	0,04993	0,23126	0,2000	
PEG 6.000-CuSO ₄	-138,6	-10033,0	0,4098	47,3430	0,2248	
PEG 6.000- água	7489,8	-3585,7	-33,4780	28,3030	0,2000	0,83
CuSO ₄ - água	-1119,6	2966,0	-0,9949	0,2948	0,2710	
PEG 2.000-MnSO ₄	-297,0	-6001,4	1,3179	20,4640	0,4245	
PEG 2.000- água	5,8	5477,4	-5,2248	-5,6796	0,4687	0,51
MnSO ₄ - água	-1486,7	3226,7	-1,5796	2,2384	0,2000	
PEG 4.000-MnSO ₄	3192,6	-4564,1	-8,7612	14,0740	0,4699	
PEG 4.000- água	-2651,7	-4062,8	-0,6305	38,2610	0,3065	0,78
MnSO ₄ - água	-935,1	2051,6	-0,2188	0,36716	0,4567	
PEG 6.000-MnSO ₄	7919,7	-3442,4	-6,9362	20,164	0,2000	
PEG 6.000- água	-3679,9	-36,1	-0,1145	24,398	0,3014	0,80
MnSO ₄ - água	-1579,3	2016,3	0,0303	-0,0546	0,2366	

FONTE: O autor (2017)

TABELA 26 - PARÂMETROS AJUSTADOS NO MODELO UNIQUAC PARA O SISTEMA PEG (2000 E 6000) + CuSO₄ + ÁGUA E PEG (2000,4000 E 6000) + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.

i/j	A _{ij} ⁰	A _{ji} ⁰	A _{ij} ¹	A _{ji} ¹	rmsd (%)
PEG 2.000-CuSO ₄	2395,5	-240,4	-3,1796	0,2330	
PEG 2.000- água	-1153,6	-520,8	3,1414	1,3549	0,30
CuSO ₄ - água	-873,1	-233,2	1,8125	1,5489	
PEG 6.000-CuSO ₄	39,3	3932,1	0,0762	-0,2083	
PEG 6.000- água	-414,4	-139,3	0,3587	0,9659	0,63
CuSO ₄ - água	-342,1	797,7	-0,5971	0,0467	
PEG 2.000-MnSO ₄	1227,9	-220,6	0,1208	0,1145	
PEG 2.000- água	-7,2	29,7	-0,5471	0,2238	0,38
MnSO ₄ - água	-43,2	99,7	0,0787	0,0199	
PEG 4.000-MnSO ₄	1248,7	2207,2	5,3423	5,1658	
PEG 4.000- água	-285,1	1600,8	-0,8818	-2,3443	0,66
MnSO ₄ - água	33,6	271,5	-0,0487	-9,0485	
PEG 6.000-MnSO ₄	-73,3	429,0	0,0363	0,6680	
PEG 6.000- água	-636,0	-188,0	1,2030	0,1049	0,55
MnSO ₄ - água	-13,4	-49,0	-0,1650	-0,1903	

FONTE: O autor (2017)

Para os sistemas formados por PVP, somente o modelo UNIQUAC foi eficaz para representar os dados obtidos experimentalmente. O modelo NRTL não foi capaz representar o comportamento dos dados experimentais, sendo que testes foram realizados com este modelo e os dados gerados não foram consistentes. Isto pode ter ocorrido devido as características diferenciadas dos dados de equilíbrio dos sistemas compostos por PVP. Nesse sentido, Zafarani-Moattar e Sadeghi (2002) propuseram um modelo modificado de composição local do NRTL para representar o excesso de energia livre de Gibbs de

soluções aquosas (eletrólitos + eletrólitos), sendo este mais adequado a estes sistemas. Zafarani-Moattar e Abdizadeh-Aliyar (2014) utilizaram de forma eficaz o modelo NRTL-estendido (E-NRTL) e NRTL-modificado (M-NRTL) para ajustar os dados experimentais e obter os parâmetros de cada modelo de sistemas de PVP + sal + água.

Na TABELA 27 são apresentados os parâmetros obtidos para o a equação do UNIQUAC em função da temperatura para os sistemas compostos por PVP.

TABELA 27 - PARÂMETROS AJUSTADOS NO MODELO UNIQUAC PARA O SISTEMA PVP 10.000/40.000 + MnSO₄ + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.

i/j	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^1	A_{ji}^1	rmsd (%)
PVP10.000-MnSO ₄	-18,9	995,2	0,0293	-0,8410	
PVP10.000- água	77,3	-207,5	-0,0018	-0,1102	0,78
MnSO ₄ - água	-10,2	-14,7	-0,8568	1,7855	
PVP40.000-MnSO ₄	-24,3	653,0	0,0869	-1,9268	
PVP40.000- água	107,2	-40,2	-0,6363	-0,0197	1,56
MnSO ₄ - água	-235,8	837,0	-0,2063	-0,6821	

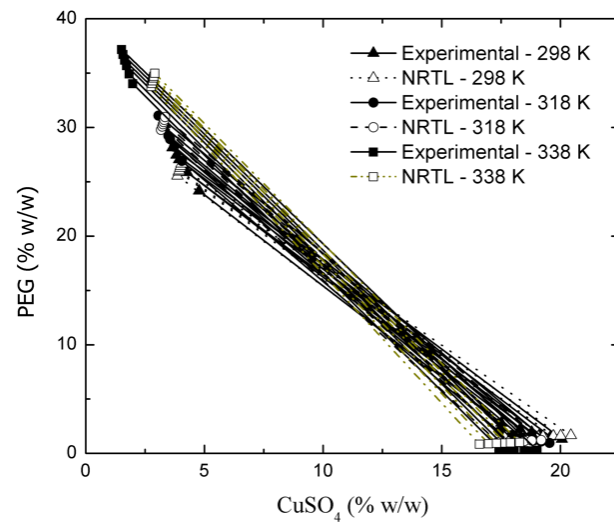
FONTE: O autor (2017)

Os resultados apresentados nas TABELA 25, TABELA 26 e TABELA 27 são suficientes para concluir que os modelos NRTL (para o PEG) e UNIQUAC (para PEG e PVP) apresentam boa correlação com os dados experimentais, sendo o modelo UNIQUAC mais eficiente.

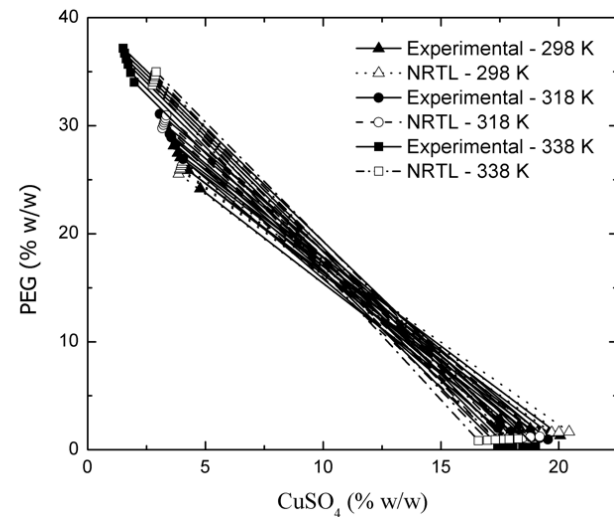
Também podemos concluir que o programa TML–LLE 2.0, desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila 1997 foi eficiente para determinar os parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC em função dos dados experimentais, apresentado como resultado linhas de amarração e curvas bimodais estimadas através dos parâmetros gerados. Foram feitas as comparações das curvas binodais e linhas de amarração geradas pelo programa com as obtidas experimentalmente, e resultados muito próximo foram obtidos para ambos os casos.

Isto pode ser observado nas FIGURA 22, FIGURA 23 e FIGURA 24, onde estão representadas as linhas de amarração obtidas experimentalmente e as obtidas pelos modelos.

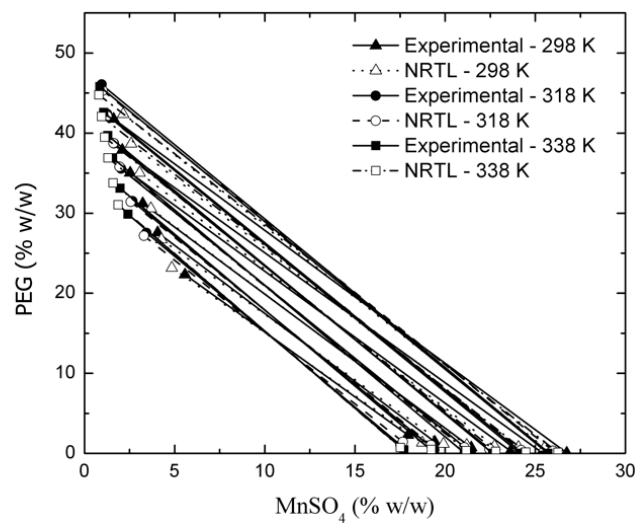
FIGURA 22 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO NRTL PARA OS SISTEMAS (A) PEG 2000 e (B) 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.



(A)



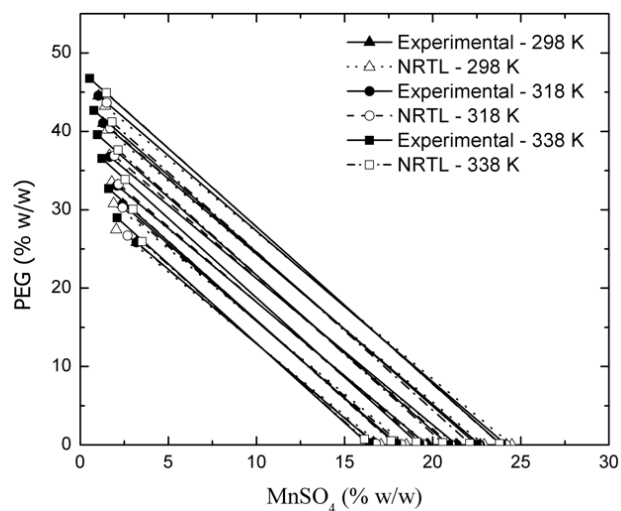
(B)



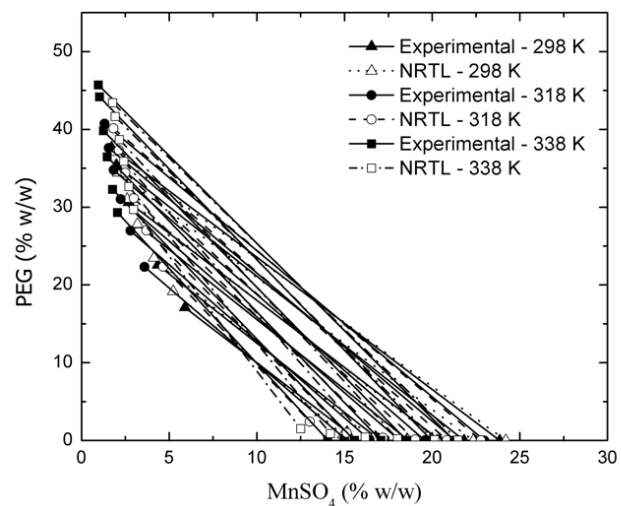
(C)

FONTE: O autor (2017)

FIGURA 22 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO NRTL PARA OS SISTEMAS (A) PEG 2000 e (B) 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K, CONTINUAÇÃO.



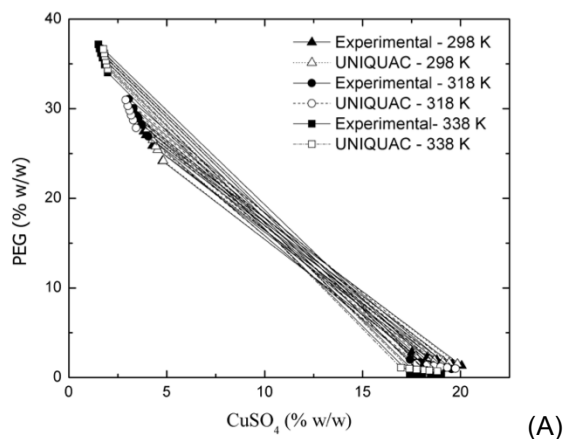
(D)



(E)

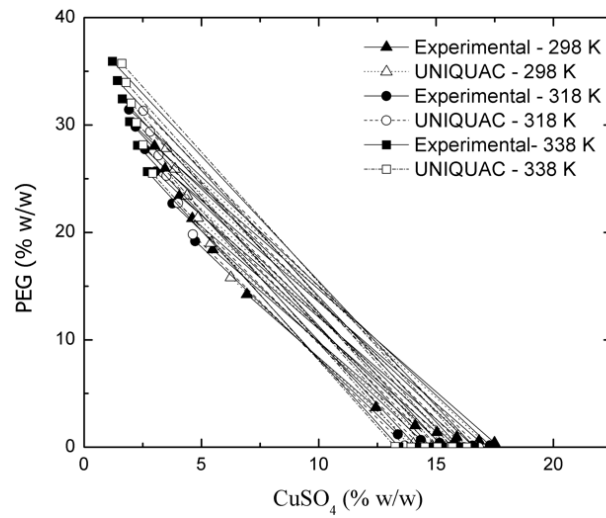
FONTE: O autor (2017)

FIGURA 23 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO UNIQUAC PARA OS SISTEMAS PEG (A) 2.000 e (B) 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.

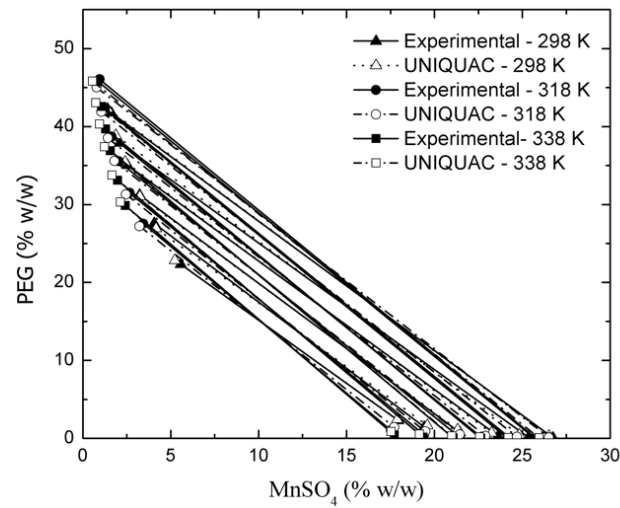


(A)

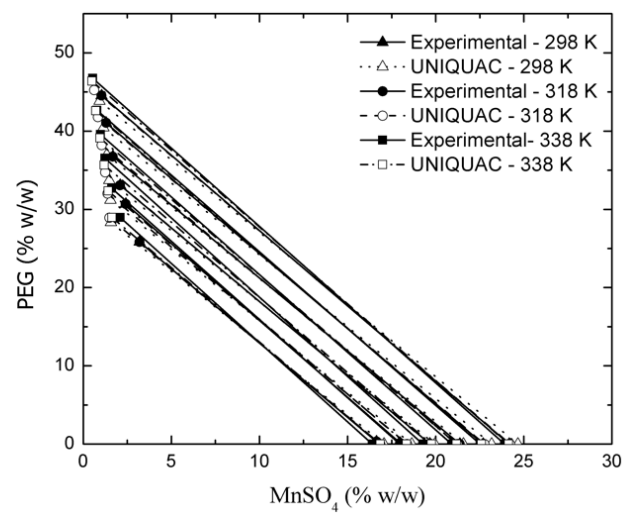
FIGURA 23 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO UNIQUAC PARA OS SISTEMAS PEG (A) 2.000 e (B) 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K, CONTINUAÇÃO.



(B)

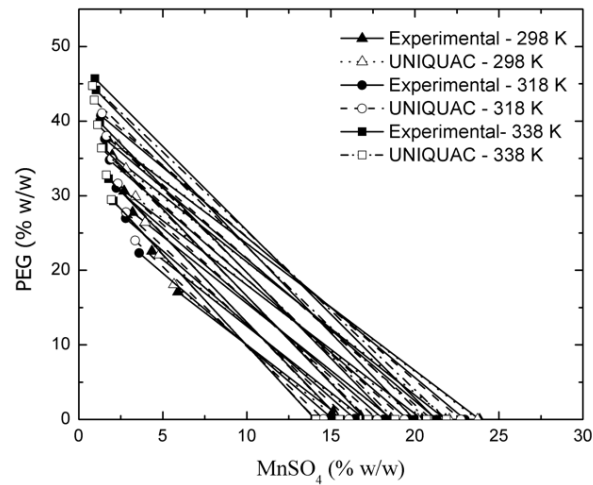


(C)



(D)

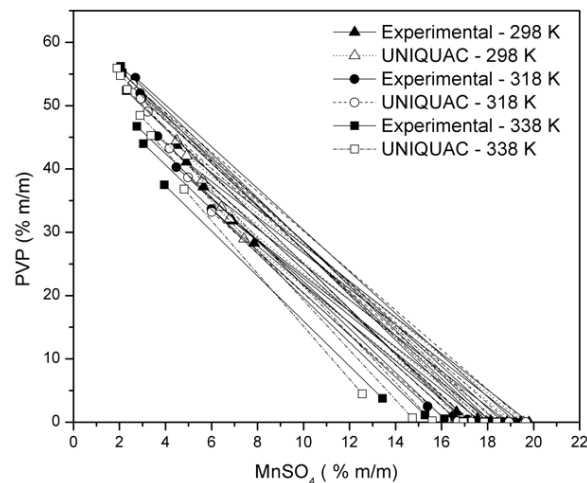
FIGURA 23 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO UNIQUAC PARA OS SISTEMAS PEG (A) 2.000 e (B) 6.000 + CuSO_4 + ÁGUA E PEG (C) 2.000, (D) 4.000 E (E) 6.000 + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K, CONTINUAÇÃO.



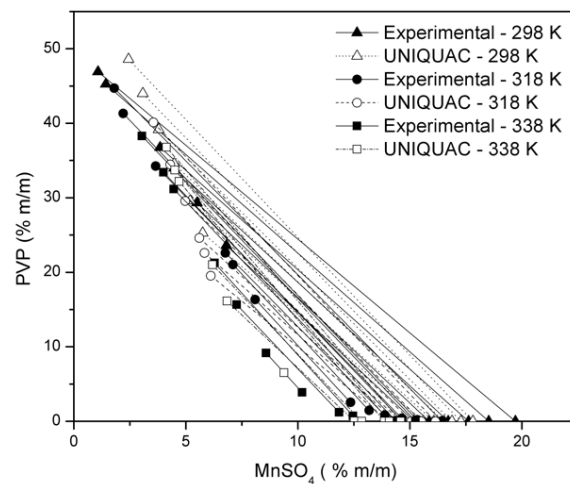
(E)

FONTE: O autor (2017)

FIGURA 24 - LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E PELO MODELO UNIQUAC PARA OS SISTEMAS PVP 10.000 (A) E 40.000 (B) + MnSO_4 + ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 298,15; 318,15 E 338,15 K.



(A)



(B)

FONTE: O autor (2017)

As composições das fases de topo e de fundo, obtidas experimentalmente e estimado pelos modelos NRTL e UNIQUAC para cada sistema estudado são apresentadas no Apêndice E deste trabalho.

5. CONCLUSÃO

O estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas, ainda não disponível na literatura atual, visando a adição de dados de equilíbrio à literatura e a modelagem termodinâmica destes dados é de grande interesse da comunidade científica e industrial. Desta forma, este trabalho pretendeu preencher a lacuna referente a avaliação simultânea de influência da massa molar e da temperatura nos dados de equilíbrio e o efeito da substituição do PEG por PVP, por meio dos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas formados por MnSO_4 + PVP (10.000 e 40.000) + água, CuSO_4 + PEG (2.000 e 6.000) + água e MnSO_4 + PEG (2.000, 4.000 e 6.000) + água. Para estes sistemas propostos, foram obtidas uma curva binodal e seis linhas de amarração em três temperaturas (298,15; 318,15 e 338,15 K).

A metodologia gravimétrica proposta por Merchuk (1998) para determinar as linhas de amarração de forma indireta para os sistemas de PEG e PVP mostrou-se consistente, sendo que a validação utilizando métodos analíticos, como a condutividade elétrica, refratometria e termogravimetria demonstrou a aplicabilidade destas técnicas para obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas.

Para a investigação do efeito da massa molar do polietilenoglicol nas curvas binodais foram avaliados os sistemas PEG (2.000, 4.000, somente para o MnSO_4 , e 6.000) + CuSO_4 e MnSO_4 + água, sendo observado que, para todas as temperaturas, quanto maior a massa molar do polímero maior a região de duas fases do sistema.

A temperatura de equilíbrio do sistema também apresentou influência nas das curvas binodais, onde com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição do sistema monofásico em todos os sistemas. Com o aumento da temperatura também foi observado o aumento do valor absoluto médio da inclinação e do comprimento das linhas de amarração.

Em relação à natureza do sal inorgânico, observou-se que o coeficiente de *salting-out* de maior valor foi encontrado para o sistema composto por sulfato de manganês, fenômeno qual é atribuído à maior cosmotropicidade dos

cátions Mn^{2+} em relação ao Cu^{2+} .

A substituição do PEG por PVP, para os sistemas composto por sulfato de manganês não foi favorável, uma vez que a região de interesse (região heterogênea) diminuiu, portanto, o polímero PEG é o mais adequado para formação de SDFA com o sal sulfato de manganês. A modelagem dos dados experimentais utilizando os modelos de NRTL e UNIQUAC foi eficaz, sendo o modelo UNIQUAC mais adequado, uma vez que para este modelo, foram encontrados os menores valores de desvios médios quadráticos.

Espera-se, portanto, que os resultados obtidos e apresentados nesta pesquisa possam contribuir para o desenvolvimento de trabalhos futuros no que compõe à utilização de sistemas de duas fases aquosa, bem como a obtenção dos parâmetros dos modelos termodinâmicos de NRTL e UNIQUAC que podem ser aplicados em processos extração íons metálicos e componentes fenólicos.

6. REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances, **AIChE J.**, v. 21, p. 116-128, 1975.

AFONSO, JÚLIO CARLOS; ROCHA, RENAN AZEVEDO DA. Manganês. **Química nova na escola**. Vol. 34, nº 2, p. 103-105. Maio 2012.

ALBERTSSON, P.; TJERNELD, F. Phase Diagrams. **Methods in Enzymology**, v. 228, p. 3-13, 1994.

ALBERTSSON, P. Chromatography and partition of cells and cell fragments.

Nature, 1956, 177, 771.

ALVARENGA, BRUNO GIORDANO, LUCIANO SINDRA VIRTUOSO, NELSON HENRIQUE TEIXEIRA LEMES, AND PEDRO ORIVAL LUCCAS. 2013. "Phase Behaviour at Different Temperatures of an Aqueous Two-Phase Ionic Liquid Containing ([Bmim]BF₄+manganese Sulfate+water)." **The Journal of Chemical Thermodynamics** 61:45–50.

AMID, M.; MANAPA, M. Y. A.; MUSTAFA, S. Purification of pectinase from mango (*Mangifera indica* L. cv.Chokanan) waste using an aqueous organic phase system: A potential low cost source of the enzyme. **Journal of Chromatography B**, v. 931, p. 17– 22, 2013.

ANANTHAPADMANABHAN, K. P., & GODDARD, E. D. (1987). Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems. **Langmuir**, 3(1), 25–31.

ANNUNZIATA, O.; LOMAKIN, A.; PANDE, J.; OGUN, O.; BENEDEK, G. B. Effect of polyethylene glycol on the liquid–liquid phase transition in aqueous protein solutions. **Biophysics**, 2002, 99 (22), 14165-14170.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**. Trad. Ignez Caracelli, et al. Porto Alegre: Bookman, 2001.

AZIMAIE, R. et al. Liquid-liquid phase equilibrium of MgSO₄ and PEG1500 aqueous two-phase system. **Physics and Chemistry of Liquids**, n. 48, p. 764–772, 2010.

BAILEY, F.E.; KOLESKE, J.V. *Poly(Ethylene Oxide)*, **Academic Press**, New York, (1976).

BARRUETO, Y., MUÑOZ, K., GARNICA, K., VILLALOBOS, I., & Jimenez, Y. P. (2015). Aqueous two-phase system of poly(ethylene glycol) 4000 and sodium molybdate at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, 399, 66–73.

BENAVIDES, J., RITO-PALOMARES, M., & ASENJO, J. A. (2011). Aqueous Two-Phase Systems. ***Comprehensive Biotechnology***, 1(FEBRUARY 2011), 697–713.

BOLAR, S., P. D. BELUR, AND R. IYYASWAMI. 2013. "Partitioning Studies of Glutaminase in Polyethylene Glycol and Salt-Based Aqueous Two-Phase Systems." ***Chemical Engineering & Technology*** 36 (8): 1378–86.

BRIDGES, N. J.; GUTOWSKI, K. E.; ROGERS, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). ***Green Chemistry***, n. 9, p. 177-183, 2007.

CASCONE, O., ANDREWS, B. A., ASENJO, J. A. Partitioning and purification of thaumatin in aqueous two-phase systems. ***Enzyme Microbiol. Technol.***, New York, v. 13, p. 629-635, 1991.

CLAROS, M., Taboada, M. E., Galleguillos, H. R., & Jimenez, Y. P. (2014). Liquid–liquid equilibrium of the CuSO₄+PEG 4000+H₂O system at different temperatures. ***Fluid Phase Equilibria***, 363, 199–206.

DE ARAUJO SAMPAIO, D., MAFRA, L. I., YAMAMOTO, C. I., DE ANDRADE, E. F., DE SOUZA, M. O., MAFRA, M. R., & DE CASTILHOS, F. (2016). Aqueous two-phase (polyethylene glycol+sodium sulfate) system for caffeine extraction: Equilibrium diagrams and partitioning study. ***The Journal of Chemical Thermodynamics***, 98, 86–94.

DIAMOND, A. D.; HSU, J. T. Aqueous two phase systems for biomolecule separation. ***Advances in Biochemistry Engineering***, v. 47, n. 135, p. 89-135, 1992.

DREYER, SUSANNE, AND UDO KRAGI. 2008. "Ionic Liquids for Aqueous Two-Phase Extraction and Stabilization of Enzymes." ***Biotechnology and Bioengineering*** 99 (6): 1416–24.

E. HUENUPI, A. GOMEZ, B. A. ANDREWS, J. A. ASENJO. ***J. Chem. Technol. Biotechnol.***, 74 (1999), p. 256.

FEDICHEVA, N.; NINNI, L.; MAURER, G. Aqueous Two-Phase System of Poly(vinyl pyrrolidone) and Sodium Sulfate: Experimental Results and Correlation/Prediction. ***J. Chem. Eng. Data*** 2007, 52, 1858–1865.

FERREIRA, R. K., LIMA, L. S., & SANTOS, G. R. (2014). **Determinação experimental e modelagem termodinâmica do sistema aquoso bifásico polietileno glicol 4000, sulfato de lítio e água a 35 ° C**, (2004), 2–7. Tese (mestrado).

FLORY, PAUL J., Principles of Polymer Chemistry, **Cornell University Press**, Ithaca, 1953, pp. 495–593.

FRANCO, T. T.; ANDREWS, T. A.; ANSEJO, J. A. Use of chemically modified proteins to study the effect of a single protein property on partitioning in aqueous two- phase systems: Effect of surface hydrophobicity. **Biotech. Bioeng.** n. 49, p. 300– 308, 1996.

GALLEGUILLOS, H. R. (2004). Liquid - Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation, **Fluid Phase Equilibria**.1661–1664.

GAO, Y.-L., PENG, Q.-H., LI, Z.-C., & LI, Y.-G. (1991). Thermodynamics of ammonium sulfate—polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part1. Experiment and correlation using extended uniquac equation. **Fluid Phase Equilibria**, 63(1-2), 157–171.

GMEHLING, JURGEN; LI, JIDING AND SCHILLER MARTIN. *A modified UNIFAC Model. 2 Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*, **Ind Eng Chemical Res.**, 1993, 32, 178-193.

GRABER, T. A., MEDINA, H., GALLEGUILLOS, H. R., & TABOADA, M. E. (2007). Phase Equilibrium and Partition of Iodide in an Aqueous Biphasic System Formed by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{PEG} + \text{H}_2\text{O}$ at 25 ° C, **Chem. Eng. Data**, n 25, 1262–1267.

GRABER. T. A.; Liquid-Liquid Equilibrium of the Aqueous Two-Phase System Water + PEG 4000 + Lithium Sulfate at Different Temperatures. Experimental Determination and Correlation. **J. Chem. Eng. Data**, n. 49, p. 1661–1664, 2004.

HAGHTALAB, A., & MOKHTARANI, B. (2001). On extension of UNIQUAC-NRF model to study the phase behavior of aqueous two phase polymer–salt systems. **Fluid Phase Equilibria**, 180(1-2), 139–149.

HAGHTALAB, A., & MOKHTARANI, B. (2004). The new experimental data and a new thermodynamic model based on group contribution for correlation liquid – liquid equilibria in aqueous two-phase systems of PEG and $(\text{K}_2\text{HPO}_4$ or Na_2SO_4). **Fluid Phase Equilibria**, 215(2), 151–161.

HAGHTALAB, A., & Mokhtarani, B. (2005). The UNIFAC-NRF activity coefficient model based on group contribution for partitioning of proteins in aqueous two phase (polymer + salt) systems. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 37(3), 289–295.

HAND, D. B. (1930). Dimeric Distribution. **Journal of Physical Chemistry**, 34, 157–164.

HARTOUNIAN, H., E. FLOETER, E. W. KALER, AND S. I. SANDLER. 1993. "Effect of Temperature on the Phase Equilibrium of Aqueous Two-Phase Polymer Systems." **AIChE Journal** .39(12):1976–84. Retrieved September 5, 2016.

- HEY, M. J.; JACKSON, D. P.; YAN, H. The salting out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly (ethylene glycol). **Polymer**, n. 46, p. 2567-2572, 2005.
- HOFMEISTER, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Zweite Mittheilung. Naunyn- Schmiedeberg's. **Archives of Pharmacology**, v. 24, p. 247-260, 1888.
- ISHII, K.; TANAKA, Y.; HATA, K.; GOTO, M.; SAITOH, K.; MINAMISAWA, H.; SHIBUKAWA, M. Separation of inorganic ions by high-speed countercurrent chromatography with an aqueous biphasic system. *Bunseki Kagaku*, 2004, 53, 911.
- JAYAPAL, M. REGUPATHI, I. MURUFESAN T. Liquid-Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 2000 + Potassium Citrate + Water at (25, 35, and 45) °C. **J. Chem. Eng. Data**, n. 52, p. 56-59, 2007.
- JIMENEZ, Y. P.; GALLEGUILLOS, H. R. (Liquid + liquid) equilibrium of (NaNO₃ + PEG 4000 + H₂O) ternary system at different temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 43, p. 1573–1578, 2011.
- KAUL, A. The Phase Diagram. "In": HATTI-KAUL, R. Aqueous Two-Phase System Methods and Protocols. **Methods in Biotechnology**, v. 11; 2000. p. 11-21.
- KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KATO, S., OSAKO, M., NAKAMURA, K., SAKAI, S. Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. *Fuel*, v.88, p. 1472-1477, 2009.
- MA, B., HU, M., LI S., JIANG, Y, LIU, Z. Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system Poly (ethylene glycol) + Cs₂CO₃ + H₂O. **J. Chem Eng Data**, 2005, 50, 792-795.
- MACHADO, ALEX BARRETO. **Estudos do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.p.141. Tese (Mestrado).
- MALPIEDI, L. P. et al. Liquid-Liquid Equilibrium Phase Diagrams of Polyethyleneglycol + Sodium Tartrate + Water Two-Phase Systems. **J. Chem. Eng. Data**, n. 53, p. 1175-1178, 2008.
- MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions: Part 5 - Gibbs Free Energy of Hydration at 298,15 K. **J. Chem. Soc. Faraday Trans**, n. 87, p. 2995-2999, 1991.

MARTINS, J. P.; CARVALHO, C. P.; SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S. R.; SILVA, M. C. H.; RODRIGUEZ, G. D.; MINIM, L. A. Liquid-Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 238–241, 2008.

MERCHUK, J. C., ANDREWS, B. A., & ASENJO, J. A. (1998). Aqueous two-phase systems for protein separation. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, 711(1-2), 285–293.

NASCIMENTO, K. S. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos bifásicos formados por copolímeros triblocos e sais de fosfato**. Dissertação de tese de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. UFV, 2003. 76p.

NELDER, J. A.; MEAD, R. Simplex Method for Function Minimization. **Comput. J.** 1965, 7, 308-313.

OLIVEIRA, R. M. DE, COIMBRA, J. S. DOS R., FRANCISCO, K. R., MINIM, L. A., SILVA, L. H. M. DA, & ROJAS, E. E. G. (2008). Equilibrium Data of the Biphasic System Poly (ethylene oxide) 4000 + Copper Sulfate + Water at (5 , 10 , 35 , and 45) ° C. **J. Chem. Eng. Data**, 53(7), 1571–1573.

OTHMER, D. F., & Tobias, P. E. (1942). Tie line correlation. **Industrial & Engineering Chemistry**, 34(6), 693–696.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. 2002.

PEMMALSAMY, M., & MURUGESAN, T. (2009). Prediction of liquid-liquid equilibria for polyethylene glycol based aqueous two-phase system by ASOG and UNIFAC method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 26(1), 171–180.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**, 3rd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1999).

RASA, H., MOHSEN-NIA, M., & MODARRESS, H. (2008). Phase separation in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and magnesium sulphate at different temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 40(4), 573–579.

RENON, H, PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, **AIChE J.**, v. 14, p. 135-144, 1968.

ROGERS, R. D., BOND, A H., BAUER, C. B., ZHANG, J., & GRIFFIN, S. T. (1996). Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. **Journal of Chromatography. B, Biomedical Applications**, 680(1-2), 221–9.

SADEGHI, R. Vapor – liquid equilibria of the polyvinylpyrrolidone + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O system at different temperatures, 233, 176–183. **The journal of physical chemistry**. B, n. 89, p. 3584– 3593, 2005.

SADEGHI, R., & JAMEHBOZORG, B. Effect of temperature on the salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of sodium di-hydrogen phosphate and poly(propylene glycol). **The journal of physical chemistry**. B, n. 998, p. 4684– 4693, 2008.

SADEGHI, R.; JAHANI, F. Salting-In and Salting-Out of Water-Soluble Polymers in Aqueous Salt Solutions. **The journal of physical chemistry**. B, n. 116, p. 5234– 5241, 2012.

SÉ, R. A. G.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of the aqueous two-phase system water + PEG 4000 + potassium phosphate at four temperatures: Experimental determination and thermodynamic modeling. **J. Chem Eng Data**, 2002, 47, 1401-1405.

SILVE, S. C., RODR, O., TEIXEIRA, J. A., & MACEDO, E. A. (2013). The Effect of Salts on the Liquid – Liquid Phase Equilibria of PEG600 + Salt Aqueous Two-Phase Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 58, 3528–3535.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. E ABBOTT, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7a Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41-52, 1997.

TUBÍO G.; PELLEGRINI, L.; NERLI, B. B.; PICO, G. A. Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Two-Phase Systems Containing Poly (ethylene glycols) of different Molecular Weight and Sodium Citrate. **J. Chem. Eng. Data**. 2005, 50, 1392 – 1395.

WANG, Y., WU, Y., NI, L., HAN, J., MA, J., & HU, Y. (2012). Liquid – Liquid Equilibria of Polyvinylpyrrolidone + Several Ammonium Salts + Water Aqueous Two-Phase Systems : Experimental and Correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 57(11), 3128–3135.

WILSON, G. M., Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing, **J. Am. Chem. Soc.** 86, p. 127-130 (1964).

WU, Y.-T., LIN, D.-Q., ZHU, Z.-Q., & MEI, L.-H. (1996). Prediction of liquid-liquid equilibria of polymer – salt aqueous two-phase systems by a modified Pitzer's virial equation. **Fluid Phase Equilibria**, 124(1-2), 67–79.

XU, X., P. MADEIRA, P., & MACEDO, E. A. (2004). Representation of liquid–liquid equilibria for polymer–salt aqueous two-phase systems. **Chemical Engineering Science**, 59(5), 1153–1159.

ZAFARANI-MOATTAR, M.; Sadeghi, R. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and sodium dihydrogen phosphate or disodium hydrogen phosphate. Experiment and correlation. **Fluid Phase Equilibria.**, 2001, 181, 95-112.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T., SADEGHI, R., & HAMIDI, A. A. (2004). Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing polyethylene glycol and sodium citrate: Experiment and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, 219(2), 149–155.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; Sadeghi, R. Effect of temperature on the phase equilibrium of aqueous two-phase systems containing polyvinylpyrrolidone and disodium hydrogen phosphate or trisodium phosphate. **Fluid Phase Equilibria**. 2005, 238, 129–135.

ZAFARANI-MOATTAR, MOHAMMED TAGHI AND VAHID ABDIZADEH-ALIYAR. 2014. “Phase Diagrams for (Liquid+liquid) and (Liquid+solid) Equilibrium of Aqueous Two-Phase System Containing {polyvinylpyrrolidone 3500 (PVP3500)+sodium Sulfite (Na₂SO₃)+water} at Different Temperatures.” **The Journal of Chemical Thermodynamics** 72:125–33.

ZAFARANI-MOATTAR, MOHAMMED TAGHI AND V. ABDIZADEH-ALIYAR. “Thermodynamic studies on the complete phase diagram of the ternary aqueous system containing polyvinylpyrrolidone 3500 and sodium sulfate at different temperatures : Experiment and correlation”. **J. Chem. Thermodyn.** 98 (2016) 71–80.

ZASLAVSKY, B. Y. Aqueous two-phase partitioning physical chemistry and bioanalytical applications; Marcel Dekker, **Fluid Phase Equilibria** .New York, 1995.

ZVAROVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; VOROB'EVA, G.A.; SPINAKOV, B.Y.; ZOLOTOV, Y.A. Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Mikrochim. Acta*, 1984, 84, 449.

APÊNDICE A – PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS

Sulfato de Cobre	
Massa Molar	159,61 g/mol
Fórmula	CuSO ₄
n° CAS	7758-98-7
Sinônimo	-
pH	3,5 – 4,5
Ponto de Fusão	340°C
Estado físico	sólido
Forma	pó
Cor	acinzentado
Odor	inodoro (muito higroscópico)
Solubilidade em água (20°C)	203 g/ 1000 ml
Temperatura de decomposição:	650°C
Toxicidade	DL50 (oral,rato): 300 mg/kg DL0 (oral, humano): 50 mg/kg

DL – Dose Letal

Sulfato de Amônio	
Massa Molar	132,14 g/mol
Fórmula	(NH ₄) ₂ SO ₄
n° CAS	7783-20-2
Sinônimo	sulfato diamônio
pH	3,5 a 5,0
Ponto de Fusão	235°C
Estado físico	sólido
Forma	grânulos ou cristais
Cor	branca
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	769 g/1000ml
Temperatura de decomposição:	>235°C
Toxicidade	DL50(oral para ratos): 58 mg/Kg

DL – Dose Letal

Sulfato de Manganês

Massa Molar	169,02 g/mol
Fórmula	MnSO ₄ .H ₂ O
n° CAS	7785-87-7
Sinônimo	Sulfato de Manganês Oso PA (1H ₂ O)
pH	3.0 - 3.5
Ponto de Fusão	700°C
Estado físico	sólido
Forma	pó
Cor	rosa
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	393 g/1000 mL
Temperatura de decomposição:	850°C
Toxicidade	DL50 (oral, rato): 2000 mg/kg (subst. Hidratada)

DL – Dose Letal

Polietilenoglicol 1.500

Massa Molar	1500 g/mol
Fórmula	(C ₂ H ₄ O) _n H ₂ O, n = 33
n° CAS	25322-68-3
Sinônimo	PEG 1500
pH	dados não disponíveis
Ponto de Fusão	45 - 50 °C
Estado físico	sólido
Forma	flocos
Cor	branca
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	solúvel em água, acetona, álcoois e solventes clorados
Temperatura de decomposição:	dados não disponíveis
Toxicidade	DL50 Oral - ratazana - 44,200 mg/kg Observações: Rins, ureteres e bexiga urinária: outras alterações.

DL – Dose Letal

Polietilenoglicol 2.000

Massa Molar	2000 g/mol
Fórmula	$(C_2H_4O)_nH_2O$, n = 44
n° CAS	25322-68-3
Sinônimo	PEG 2000
pH	dados não disponíveis
Ponto de Fusão	50 - 53 °C
Estado físico	sólido
Forma	lascas
Cor	branca
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	solúvel em água, acetona, álcoois e solventes clorados
Temperatura de decomposição:	dados não disponíveis
Toxicidade	DL50 Oral - ratazana - 45,000 mg/kg

DL – Dose Letal

Polietilenoglicol 4.000

Massa Molar	4000 g/mol
Fórmula	$(C_2H_4O)_nH_2O$, n = 89,5
n° CAS	25322-68-3
Sinônimo	PEG 4000
pH	dados não disponíveis
Ponto de Fusão	58 - 61 °C
Estado físico	sólido
Forma	lascas
Cor	branca
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	solúvel em água, acetona, álcoois e solventes clorados
Temperatura de decomposição:	dados não disponíveis
Toxicidade	DL50 Oral - ratazana - 50,000 mg/kg
	DL50 Dérmico - coelho - > 20,000 mg/kg

DL – Dose Letal

Polietilenoglicol 6.000

Massa Molar	6000 g/mol
Fórmula	$(C_2H_4O)_nH_2O$, n = 135
n° CAS	25322-68-3
Sinônimo	PEG 6000
pH	dados não disponíveis
Ponto de Fusão	60 - 63 °C
Estado físico	sólido
Forma	lascas
Cor	branca
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	solúvel em água, acetona, álcoois e solventes clorados
Temperatura de decomposição:	dados não disponíveis
Toxicidade	dados não disponíveis

DL – Dose Letal

Polivinilpirrolidona 40.000

Massa Molar	40000 g/mol
Fórmula	$(C_6H_9NO)_n$, n = 360
n° CAS	9003 - 39 - 8
Sinônimo	PVP40
pH	dados não disponíveis
Ponto de Fusão	110 - 180 °C
Estado físico	sólido
Forma	pó
Cor	beige
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	solúvel em água,
Temperatura de decomposição:	dados não disponíveis
Toxicidade	DL50 Oral - Ratazana - 100,000 mg/kg

DL – Dose Letal

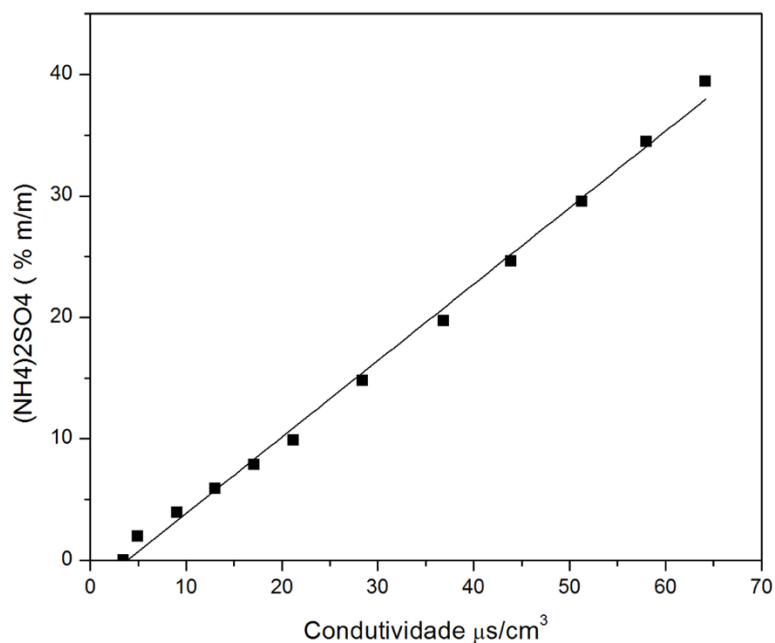
Polivinilpirrolidona 10.000

Massa Molar	10000 g/mol
Fórmula	$(C_6H_9NO)_n$, n = 360
n° CAS	9003 - 39 - 8
Sinônimo	PVP10
pH	dados não disponíveis
Ponto de Fusão	110 - 180 °C
Estado físico	sólido
Forma	pó
Cor	beige
Odor	inodoro
Solubilidade em água (20°C)	solúvel em água,
Temperatura de decomposição:	dados não disponíveis
Toxicidade	DL50 Oral - Ratazana - 100,000 mg/kg

DL – Dose Letal

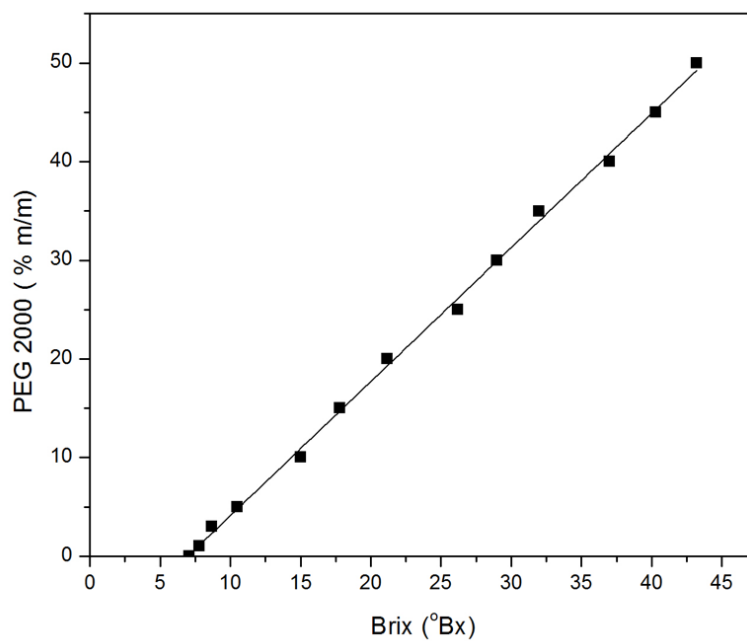
APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

FIGURA 25 - CURVA DE CALIBRAÇÃO O PARA SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES A 298,15 K.



FONTE: O autor (2017)

FIGURA 26 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA SOLUÇÃO DE PEG 2000 EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES A 298,15 K.



FONTE: O autor (2017)

APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS

TABELA 28 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 1.000 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + ÁGUA A 298,15 K.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (% m/m)	PEG 1.000 (% m/m)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (% m/m)	PEG 1.000 (% m/m)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (% m/m)	PEG 1.000 (% m/m)
18,5	5,1	14,6	11,3	2,9	46,2
18,1	5,4	13,5	13,6	20,3	3,3
17,8	5,7	13,2	14,3	21,6	2,1
17,3	6,5	12,6	15,6	23,5	1,1
17,0	7,1	12,4	16,0	24,9	0,8
16,6	7,7	10,9	18,9	26,6	0,4
16,2	8,2	9,8	21,6	28,2	0,1
15,8	9,0	8,3	25,2	29,7	0,1
15,9	9,2	7,7	26,6	31,7	0,1
15,4	9,6	6,8	29,5	33,7	0,1
5,4	34,4				
4,0	41,5				

FONTE: O autor (2017)

TABELA 29 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 2.000 + CuSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

CuSO ₄ (% m/m)	PEG 2.000 (% m/m)	CuSO ₄ (% m/m)	PEG 2.000 (% m/m)	CuSO ₄ (% m/m)	PEG 2.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
19,9	1,3	0,9	47,6	0,4	48,8
20,6	1,3	1,1	45,6	0,8	43,4
19,0	1,7	1,4	41,8	1,4	39,5
18,0	2,2	1,9	37,7	1,9	36,2
16,9	3,2	2,2	35,3	2,4	32,3
16,8	3,3	2,3	37,2	2,9	29,2
15,8	4,0	2,8	32,3	3,7	25,6
13,7	6,4	2,9	33,5	4,4	22,8
13,4	6,8	3,2	30,1	4,7	22,0
12,8	7,4	3,5	28,6	4,8	21,4
11,8	9,5	3,6	29,4	5,0	21,0
10,5	11,3	4,0	26,6	5,5	19,3
10,5	11,7	4,3	25,7	5,6	19,3
9,5	13,4	4,6	24,6	6,1	17,8
9,1	13,9	4,7	24,2	6,5	16,8
8,9	14,6	5,1	22,9	6,7	16,2
8,7	14,7	5,3	22,3	7,3	14,8
8,1	16,1	5,5	22,4	7,5	14,1
6,5	19,4	6,1	20,1	8,0	12,8
5,7	21,5	6,3	19,5	9,0	10,4
5,6	21,8	7,5	16,9	10,0	8,3
4,6	24,7	7,5	16,8	10,9	6,7
4,3	25,5	8,0	15,6	11,5	5,6
3,6	28,0	8,3	15,1	12,5	4,0
3,4	29,2	8,6	14,3	13,4	3,0
3,0	30,8	8,9	14,0	13,7	2,7
2,3	34,0	9,7	12,3	14,4	2,2
1,7	38,6	11,1	9,8	15,2	1,9
		11,8	8,5	16,0	1,5
		12,5	7,3	16,9	0,4
		13,4	6,0	17,2	1,2
		14,5	4,4	17,8	0,4
		15,0	3,8	18,5	0,4
		15,8	3,1	19,5	0,2
		16,3	2,6	19,8	0,2
		16,9	2,1		
		17,0	1,9		
		17,3	2,0		
		18,1	1,7		
		19,3	0,8		
		20,0	0,9		

FONTE: O autor (2017)

TABELA 30 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 6.000 + CuSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

CuSO₄ (% m/m)	PEG 6.000 (% m/m)	CuSO₄ (% m/m)	PEG 6.000 (% m/m)	CuSO₄ (% m/m)	PEG 6.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
0,6	48,2	0,3	49,0	0,2	49,5
2,5	31,2	0,9	37,7	0,6	44,4
2,6	30,1	1,8	33,2	1,2	38,3
2,9	28,5	2,4	29,8	1,9	32,3
3,5	26,0	3,0	26,8	2,5	27,7
3,6	25,1	3,5	25,0	3,1	22,7
4,3	22,4	3,6	23,5	3,4	20,7
4,6	20,8	4,0	21,6	3,8	19,3
4,7	21,2	4,3	20,6	4,0	17,9
4,9	19,8	4,4	20,1	4,3	16,4
5,0	19,7	4,5	19,7	4,8	14,3
5,1	19,0	4,8	18,8	5,4	12,4
5,4	18,2	5,3	17,0	5,9	10,5
5,5	17,8	5,4	16,8	6,5	8,5
6,3	15,8	5,6	16,0	6,7	8,1
7,5	12,7	5,7	15,8	7,3	6,2
9,1	9,4	6,1	14,5	7,7	5,2
9,1	9,6	6,6	13,3	8,3	3,9
9,7	8,3	6,7	12,8	8,8	3,1
10,6	6,5	7,8	10,1	9,5	2,1
11,1	5,6	8,5	8,7	10,2	1,6
11,7	4,5	9,1	7,2	10,8	1,2
12,4	3,5	9,9	5,6	11,4	0,9
12,9	2,9	10,4	4,7	12,8	0,7
14,1	1,7	11,1	3,5	17,1	0,5
15,0	1,1	12,6	1,9	18,0	0,0
16,4	0,8	13,2	1,5		
17,8	0,5	14,9	1,1		
		17,6	0,6		

FONTE: O autor (2017)

TABELA 31 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 2.000 + MnSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

MnSO ₄ (% m/m)	PEG 2.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 2.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 2.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
1,1	47,1	0,8	48,3	0,9	47,7
1,5	43,8	1,1	44,8	1,1	43,0
1,8	40,7	1,3	41,5	1,3	39,8
2,0	38,1	1,6	39,5	1,4	37,3
2,3	35,9	1,8	37,5	1,6	35,2
2,7	33,7	2,1	35,0	1,9	33,1
3,0	31,6	2,4	33,0	2,1	31,5
3,8	28,5	2,7	31,1	2,4	29,6
4,5	25,7	2,9	29,7	2,7	28,0
5,2	23,4	3,2	28,1	2,9	26,6
5,9	21,4	3,5	26,8	3,1	25,4
6,5	19,7	3,9	25,3	3,4	24,1
7,1	18,2	4,2	24,0	3,7	22,9
7,7	16,9	4,6	22,6	4,0	21,9
8,2	15,8	5,0	21,4	4,3	20,5
8,8	14,6	5,3	20,4	4,5	19,8
9,3	13,7	5,9	18,7	4,7	19,0
9,9	12,5	6,5	17,3	5,1	18,1
10,4	11,6	6,9	16,1	5,3	17,5
10,7	11,1	7,3	15,2	5,7	16,3
11,0	10,5	7,7	14,5	5,9	15,8
11,1	9,8	8,1	13,6	6,4	14,5
11,6	9,4	8,4	12,9	6,9	13,1
11,8	9,3	8,6	12,4	7,1	12,6
11,9	8,9	9,1	11,4	7,3	12,0
12,2	8,5	9,4	10,8	7,7	11,2
12,4	8,1	9,6	10,3	7,8	10,8
12,7	7,6	9,9	9,8	8,2	10,2
12,9	7,3	10,0	9,5	8,3	9,8
13,1	6,9	10,2	9,0	8,4	9,4
13,1	6,9	10,4	8,7	8,5	9,8
13,3	6,6	10,6	8,4	8,7	8,9
13,6	6,2	10,7	8,1	8,8	8,6
14,4	5,0	11,0	7,5	9,0	8,2
15,5	3,9	11,2	7,2	9,3	7,6
17,7	2,1	11,4	6,9	10,1	6,1
19,7	1,3	11,5	6,7	10,3	5,8
21,9	0,8	11,6	6,5	10,7	5,2
24,6	0,5	11,9	6,0	11,7	3,7
26,7	0,1	12,2	5,5	13,6	2,0
		12,7	4,2	14,1	1,2
		13,4	3,3	14,4	1,5
		13,9	2,9	15,5	1,1
		15,0	2,2	16,0	0,9
		15,6	1,8	16,9	0,8
		16,1	1,4	18,4	0,7
		16,8	1,2	19,0	0,5
		17,6	0,9	19,7	0,6
		19,4	0,7	22,0	0,2
		22,5	0,5	24,1	0,2

FONTE: O autor (2017)

TABELA 32 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 4.000 + MnSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

MnSO ₄ (% m/m)	PEG 4.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 4.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 4.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
0,8	47,9	0,9	47,8	0,5	48,8
1,1	45,8	1,2	43,8	0,7	43,2
1,2	43,1	1,4	39,8	1,1	36,9
1,6	41,1	1,5	37,6	1,1	37,9
1,7	38,8	1,7	35,6	1,7	33,0
2,0	36,8	1,9	34,2	2,1	29,5
2,1	34,8	2,0	32,9	2,3	27,6
2,2	33,2	2,2	31,8	2,7	25,2
2,6	31,6	2,4	30,6	3,0	23,6
3,1	29,1	2,6	29,3	3,3	21,9
3,4	27,3	2,8	27,6	3,5	20,5
3,9	24,9	3,2	26,6	3,8	19,1
4,3	23,3	3,3	25,5	4,1	17,8
4,7	22,1	3,4	24,8	4,4	16,7
5,0	20,7	3,5	24,1	4,7	15,6
5,4	19,5	3,7	23,1	5,1	14,5
5,8	18,2	4,0	21,9	5,2	13,9
6,2	17,2	4,2	20,8	5,5	13,1
6,6	16,1	4,4	19,9	5,7	12,4
6,9	15,3	4,7	18,8	5,8	11,7
7,4	14,0	5,0	18,1	6,0	11,2
7,7	13,4	5,2	17,3	6,3	10,6
8,3	12,2	5,4	16,5	6,4	10,2
8,4	11,7	5,5	16,1	6,6	9,6
8,8	11,1	5,7	15,6	6,6	9,3
9,1	10,5	5,8	15,0	6,8	8,9
9,4	9,8	6,0	14,7	6,9	8,6
9,6	9,4	6,2	14,3	7,0	8,2
9,8	8,9	6,3	13,9	7,1	7,8
10,1	8,5	6,4	13,5	7,2	7,9
10,3	8,1	6,6	13,0	7,2	7,6
10,5	7,7	6,7	12,9	7,3	7,4
10,7	7,2	6,8	12,6	7,4	7,0
10,9	6,8	6,8	12,4	7,4	7,3
11,1	6,4	6,9	12,1	7,5	7,1
11,4	6,0	7,1	11,7	7,5	6,8
11,6	5,6	7,2	11,5	7,6	6,6
11,8	5,5	7,2	11,4	7,7	6,4
12,6	4,4	7,3	11,1	7,7	6,3
13,5	3,2	7,4	11,0	7,8	6,2
14,1	2,5	7,4	10,9	7,8	6,0
15,2	1,6	7,6	10,6	7,9	5,9
16,9	1,0	7,7	10,2	8,0	5,7
18,4	0,7	7,8	10,0	8,1	5,5
20,6	0,7	8,0	9,6	8,1	5,3
22,5	0,8	8,1	9,7	8,2	5,2
24,7	0,4	8,2	9,3	8,3	4,9
25,8	0,0	8,3	9,0	8,4	4,7
		8,3	8,7	8,4	4,8
		8,4	8,6	8,4	4,7
		8,5	8,4	8,5	4,6
		8,7	8,0	8,5	4,5
		8,7	8,0	8,6	4,4
		9,2	6,9	8,7	4,1

TABELA 32 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 4.000 + MnSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K, CONTINUAÇÃO.

MnSO ₄ (% m/m)	PEG 4.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 4.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 4.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
		9,3	6,8	8,7	3,9
		9,4	6,6	8,8	4,0
		9,5	6,3	9,1	3,5
		9,6	6,1	9,3	3,1
		9,7	5,7	9,7	2,7
		9,8	5,6	10,5	1,9
		9,9	5,4	10,9	1,7
		10,1	5,0	11,4	1,3
		10,3	4,7	11,8	1,2
		10,9	3,8	12,5	0,8
		11,5	2,9	13,4	0,7
		11,9	2,5	14,9	0,3
		12,6	1,9	16,4	0,3
		13,4	1,5	18,8	0,3
		14,3	1,1	22,0	0,3
		14,8	0,9	24,0	0,3
		18,4	0,7	24,3	0,3

FONTE: O autor (2017)

TABELA 33 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PEG 6.000 + MnSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

MnSO ₄ (% m/m)	PEG 6.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 6.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PEG 6.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
0,7	48,7	0,9	48,0	0,9	47,8
1,2	44,0	1,2	43,4	1,1	42,0
1,7	39,5	1,4	40,0	1,4	42,0
2,1	35,5	1,5	37,8	1,4	35,7
2,6	31,3	1,7	35,3	1,7	32,7
2,9	29,1	1,9	33,2	1,8	30,9
3,3	27,5	2,1	31,1	2,1	28,5
3,5	26,0	2,5	29,0	2,3	26,6
3,8	24,7	2,7	27,5	2,4	25,3
4,1	23,4	2,9	25,9	2,6	23,5
4,5	22,1	3,2	24,4	2,8	22,0
4,6	21,3	3,4	23,5	3,0	20,9
5,1	19,2	3,6	22,1	3,2	19,8
5,6	17,7	3,8	21,1	3,4	19,0
5,9	16,9	4,0	20,2	3,6	18,0
6,2	15,8	4,2	19,1	3,7	17,2
6,7	14,5	4,6	17,8	3,9	16,2
7,1	13,6	4,7	17,2	4,1	15,5
7,6	12,4	4,9	16,4	4,3	14,9
7,9	11,6	5,2	15,4	4,5	14,2
8,2	10,9	5,4	14,8	4,7	13,2
8,5	10,1	5,5	14,3	4,8	12,6
8,8	9,6	5,7	13,7	5,0	12,1
9,1	9,0	5,9	13,3	5,2	11,6
9,4	8,4	6,0	12,9	5,3	10,9
9,7	7,8	6,1	12,5	5,5	10,4
10,0	7,1	6,3	11,8	5,6	9,9
10,1	6,9	6,3	11,9	5,8	9,4
10,2	6,7	6,5	11,5	5,9	9,0
10,4	6,2	6,6	11,1	6,0	8,6
10,6	5,9	6,7	10,8	6,2	8,1
10,6	6,1	6,8	10,5	6,3	7,4
10,7	5,7	6,8	10,4	6,4	7,6
10,8	5,4	7,0	10,1	6,7	6,7
10,9	5,2	7,1	9,8	6,8	6,4
11,1	4,9	7,2	9,5	6,9	5,7
11,3	4,5	7,3	9,1	6,9	6,0
11,3	4,8	7,4	8,9	7,0	5,4
11,6	4,1	7,5	8,8	7,1	5,2
11,9	4,1	7,6	8,5	7,3	4,9
12,4	3,3	7,7	8,2	7,4	4,5
13,6	2,1	7,8	8,0	7,5	4,3
14,7	1,5	7,9	7,7	7,6	4,0
16,0	1,3	8,0	7,5	7,6	4,1
17,1	1,0	8,1	7,3	7,9	3,3
18,3	0,9	8,2	7,1	8,2	2,9
20,3	0,8	8,7	5,6	8,6	2,2
22,2	0,8	9,2	4,6	9,1	1,8
24,2	0,7	9,8	3,6	10,2	0,8
		10,3	2,7	10,9	0,6
		10,7	2,2	11,0	0,7
		12,1	1,1	15,0	0,3
		13,2	0,8	16,8	0,3

FONTE: O autor (2017)

TABELA 34 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PVP 10.000+ MnSO₄ +ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

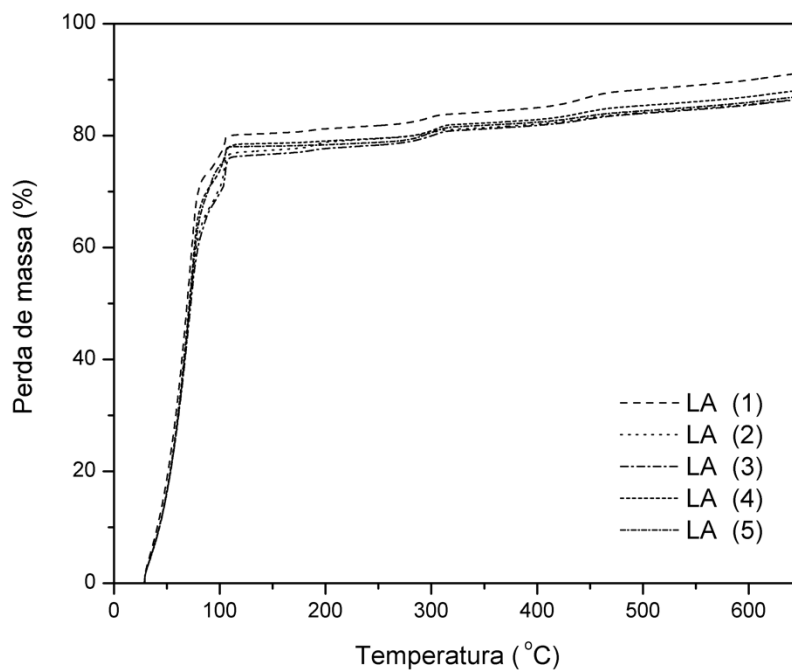
MnSO ₄ (% m/m)	PVP 10.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PVP 10.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PVP 10.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
5,2	39,7	4,4	41,2	3,1	43,9
6,0	35,6	5,0	37,8	3,8	39,0
6,7	32,6	6,0	33,4	4,6	34,1
7,6	29,2	7,0	29,2	5,6	29,2
8,4	26,4	7,5	27,4	6,6	25,4
9,2	23,9	8,1	25,4	7,7	21,3
10,6	19,3	8,5	24,0	8,3	19,1
11,5	16,7	9,0	22,3	9,2	16,3
12,4	13,6	9,4	21,0	10,3	12,9
12,9	12,1	9,8	19,5	10,8	11,2
13,2	11,2	10,1	18,5	11,1	10,0
13,4	10,4	10,5	17,5	11,4	8,8
13,6	9,8	10,7	16,6	11,6	8,0
13,6	9,9	10,8	16,1	11,9	7,1
13,8	9,2	11,1	15,4	12,2	6,3
14,0	8,7	11,3	14,7	12,4	5,6
14,1	8,4	11,5	14,0	12,7	4,8
14,2	7,9	11,6	13,5	12,9	4,3
14,5	7,1	11,8	12,9	13,1	3,8
14,5	7,2	11,9	12,4	13,3	3,5
14,7	6,4	12,0	12,0	13,7	2,1
14,8	6,2	12,2	11,5	14,3	0,8
15,0	5,5	12,2	11,2		
15,1	5,3	12,4	10,7		
15,3	4,8	12,5	10,3		
15,5	4,3	12,6	9,8		
15,8	3,6	12,7	9,6		
15,9	3,1	12,8	9,2		
16,1	2,7	12,9	8,8		
16,5	1,2	13,0	8,5		
16,6	1,2	13,2	8,0		
17,5	0,4	13,3	7,6		
		13,4	7,2		
		13,6	6,7		
		13,7	6,3		
		13,8	6,0		
		13,9	5,6		
		14,0	5,3		
		14,1	4,9		
		14,2	4,6		
		14,3	4,4		
		15,6	3,5		
		14,9	2,4		
		15,3	1,6		

FONTE: O autor (2017)

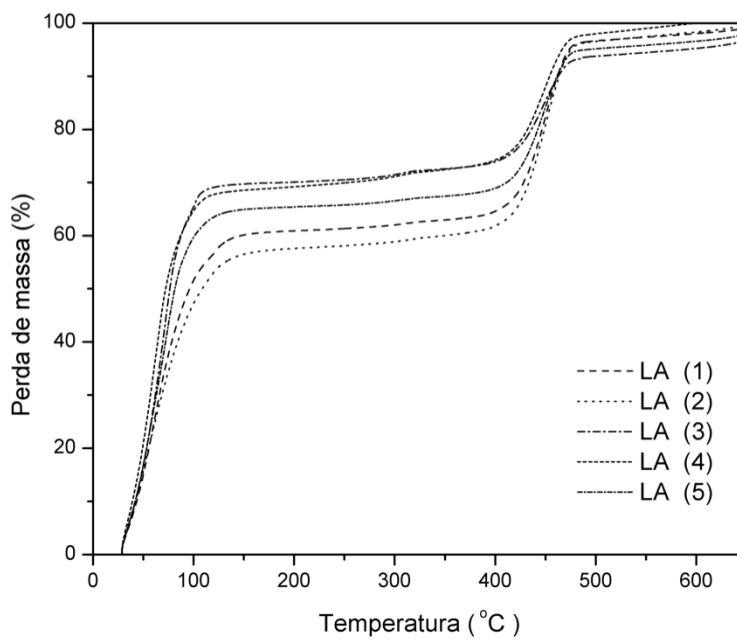
TABELA 35 - DADOS DE BINODAL PARA O SISTEMA PVP 40.000+MnSO₄ + ÁGUA A 298,15; 318,15 E 338,15 K.

MnSO ₄ (% m/m)	PVP 40.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PVP 40.000 (% m/m)	MnSO ₄ (% m/m)	PVP 40.000 (% m/m)
298,15 K		318,15 K		338,15 K	
0,8	48,2	2,9	38,9	1,9	46,2
13,8	0,7	7,4	19,6	2,9	39,7
13,7	0,8	7,6	18,5	4,2	32,6
13,7	0,9	8,1	16,4	5,5	24,3
13,6	1,0	8,4	15,4	6,4	19,8
13,5	1,1	8,8	14,0	7,2	16,2
13,5	1,1	9,3	12,1	7,8	13,3
13,5	1,2	9,7	10,6	8,4	11,2
13,4	1,3	9,9	9,5	8,7	9,7
13,4	1,5	10,2	8,5	8,9	8,8
13,3	1,6	10,3	7,9	9,1	7,7
13,3	1,7	10,6	6,9	9,2	7,0
13,2	1,8	10,7	6,2	9,5	6,0
13,2	2,0	10,8	5,7	9,6	5,3
13,1	2,1	10,9	5,4	9,7	4,7
13,1	2,2	11,0	4,9	9,8	4,3
13,0	2,3	11,1	4,4	10,0	3,8
13,0	2,4	11,2	4,1	10,0	3,5
12,8	2,5	11,3	3,8	10,0	3,2
12,8	3,2	11,4	3,5	10,1	3,0
12,8	3,4	11,4	3,2		
12,7	3,7	7,0	21,1		
12,6	3,9	5,7	26,0		
12,6	4,1	4,4	31,1		
12,5	4,4	3,7	35,4		
12,5	4,6	5,1	28,7		
12,4	4,9	2,1	42,4		
12,3	5,1	1,6	45,6		
12,3	5,2				
12,3	5,5				
12,2	5,7				
12,1	6,0				
12,0	6,4				
11,9	6,8				
11,8	7,2				
11,7	7,6				
11,6	7,8				
11,5	8,2				
11,2	8,4				
11,3	8,9				
10,9	9,3				
10,9	10,5				
10,5	10,7				
10,4	12,2				
10,2	13,0				
9,8	14,5				
9,1	15,6				
8,4	17,9				
7,7	20,8				
7,2	22,3				
6,5	25,5				
5,5	29,7				
4,7	32,8				

FONTE: O autor (2017)

APÊNDICE D - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS**FIGURA 27 - TERMOGRAMA DA FASE FUNDO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DOS SISTEMAS FORMADO PRO PVP 40.000 + MnSO₄ + ÁGUA A 298,15 K.**

FONTE: O autor (2017)

FIGURA 28 - TERMOGRAMA DA FASE TOPO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DOS SISTEMAS FORMADO PRO PVP 40.000 + MnSO₄ + ÁGUA A 298,15 K.

FONTE: O autor (2017)

**APÊNDICE E - COMPOSIÇÕES DAS FASES OBTIDAS
EXPERIMENTALMENTE E PELOS MODELOS NRTL E UNIQUAC**

TABELA 36 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ CuSO₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL		
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	17,5	2,8	18,4	1,4	4,8	24,2	3,9	25,6	0,99
2	18,3	2,2	19,1	1,5	4,3	25,9	3,9	25,9	0,47
3	18,8	1,9	19,3	1,5	4,3	25,9	3,9	26,0	0,30
4	19,1	1,8	19,7	1,6	3,9	27,1	4,0	26,3	0,53
5	19,6	1,5	20,0	1,6	3,8	27,5	4,0	26,4	0,61
6	20,1	1,3	20,4	1,7	3,7	28,2	4,0	26,7	0,85
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	17,4	2,0	17,4	1,0	4,1	26,9	3,2	29,8	1,59
2	18,0	1,7	17,8	1,1	3,7	28,2	3,2	30,1	1,04
3	18,4	1,5	18,2	1,1	3,6	28,9	3,3	30,3	0,78
4	18,9	1,2	18,5	1,1	3,5	29,2	3,3	30,5	0,73
5	19,2	1,1	18,8	1,2	3,3	30,0	3,3	30,7	0,43
6	19,5	1,0	19,2	1,2	3,1	31,1	3,4	30,9	0,23
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	17,4	0,5	16,6	0,8	2,0	34,0	2,8	33,8	0,57
2	17,8	0,4	17,0	0,9	1,8	34,9	2,8	34,0	0,67
3	18,1	0,3	17,3	0,9	1,7	35,7	2,8	34,3	0,83
4	18,5	0,3	17,7	1,0	1,6	36,2	2,9	34,5	0,96
5	18,6	0,2	17,9	1,0	1,6	36,7	2,9	34,7	1,10
6	19,0	0,3	18,3	1,0	1,5	37,2	2,9	35,0	1,19
% <i>rmsd</i>									0,84

FONTE: O autor (2017)

TABELA 37- COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ CuSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd	
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL			
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 298,15 K										
1	12,4	3,7	15,4	1,7	6,9	14,2	4,4	15,8	1,99	
2	14,1	2,0	15,6	1,7	5,5	18,4	4,0	18,6	1,13	
3	15,0	1,4	15,8	1,8	4,6	21,3	3,8	21,0	0,86	
4	15,9	0,9	16,0	1,8	4,1	23,4	3,5	23,2	0,66	
5	16,8	0,6	16,2	1,8	3,5	25,9	3,2	26,2	0,65	
6	17,5	0,4	16,4	1,9	3,0	28,0	3,0	28,8	0,86	
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 318,15 K										
1	13,4	1,2	13,6	1,2	4,7	19,2	4,2	19,8	0,38	
2	14,4	0,7	14,2	1,0	3,8	22,7	3,7	22,9	0,19	
3	15,2	0,4	14,7	0,9	3,0	25,7	3,3	25,6	0,30	
4	15,8	0,3	15,1	0,8	2,6	27,7	3,0	27,8	0,45	
5	16,6	0,2	15,5	0,7	2,2	29,8	2,7	30,5	0,78	
6	17,3	0,2	15,9	0,6	1,9	31,4	2,5	32,9	1,26	
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 338,15 K										
1	13,4	0,0	12,7	1,0	2,7	25,7	3,2	25,5	0,54	
2	14,2	0,0	13,5	0,7	2,3	28,1	2,9	27,7	0,50	
3	14,8	0,0	14,2	0,5	1,9	30,3	2,7	29,5	0,54	
4	15,3	0,0	14,8	0,4	1,6	32,4	2,5	31,1	0,71	
5	16,0	0,0	15,5	0,3	1,4	34,1	2,3	32,9	0,67	
6	16,6	0,0	16,2	0,2	1,2	35,9	2,1	34,6	0,71	
									<i>% rmsd</i>	0,83

FONTE: O autor (2017)

TABELA 38 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ MnSO₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL		
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	17,9	2,3	18,7	1,3	5,6	22,3	4,8	23,2	0,68
2	19,4	1,5	19,9	1,2	4,1	27,6	4,3	26,7	0,50
3	21,5	0,7	21,2	1,0	3,2	31,2	3,7	30,6	0,37
4	23,6	0,3	22,7	0,9	2,5	35,0	3,1	35,0	0,55
5	25,4	0,1	24,1	0,8	2,1	37,9	2,6	38,7	0,91
6	26,8	0,1	25,5	0,7	1,6	41,8	2,1	42,4	0,84
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	17,5	1,0	17,7	1,4	3,4	27,6	3,3	27,2	0,39
2	19,4	0,5	19,2	1,0	2,7	31,5	2,6	31,4	0,32
3	21,4	0,2	21,1	0,7	2,0	35,6	1,9	35,8	0,31
4	22,7	0,1	22,5	0,6	1,6	38,7	1,6	38,7	0,25
5	24,3	0,0	24,2	0,4	1,3	42,4	1,3	42,1	0,25
6	25,8	0,0	26,0	0,3	1,0	46,1	1,0	45,3	0,50
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	17,7	0,4	17,5	0,7	2,4	29,9	1,9	31,0	0,59
2	19,4	0,2	19,2	0,5	2,0	33,1	1,6	33,8	0,37
3	21,1	0,1	21,2	0,3	1,6	36,9	1,3	36,9	0,23
4	22,6	0,0	22,8	0,2	1,3	39,7	1,1	39,5	0,27
5	24,2	0,0	24,5	0,2	1,1	42,6	1,0	42,1	0,42
6	25,7	0,0	26,3	0,1	0,9	45,8	0,8	44,8	0,70
% \overline{rmsd}									0,51

FONTE: O autor (2017)

TABELA 39 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 4.000+ MnSO₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL		
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	16,6	0,3	17,1	0,0	3,2	25,8	2,0	27,5	0,87
2	18,0	0,1	18,5	0,0	2,4	30,7	1,9	30,8	0,39
3	19,7	0,0	19,7	0,0	2,1	33,1	1,8	33,5	0,24
4	21,4	0,0	21,3	0,0	1,7	36,7	1,7	36,9	0,10
5	22,7	0,0	22,9	0,0	1,3	41,0	1,5	40,2	0,46
6	24,2	0,0	24,5	0,0	1,0	44,5	1,4	43,2	0,70
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	16,6	0,3	16,8	0,1	3,2	25,8	2,7	26,7	0,45
2	18,0	0,1	18,2	0,1	2,4	30,7	2,4	30,3	0,27
3	19,7	0,0	19,5	0,1	2,1	33,1	2,2	33,3	0,19
4	21,4	0,0	21,0	0,1	1,7	36,7	1,9	36,9	0,28
5	22,7	0,0	22,6	0,0	1,3	41,0	1,7	40,4	0,33
6	24,2	0,0	24,2	0,0	1,0	44,5	1,5	43,6	0,45
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	16,4	0,0	16,1	0,7	2,1	29,0	3,5	25,9	1,55
2	18,0	0,0	17,6	0,5	1,6	32,7	3,0	30,1	1,34
3	19,3	0,0	19,1	0,4	1,2	36,5	2,6	33,9	1,34
4	20,9	0,0	20,6	0,3	1,0	39,6	2,2	37,6	1,01
5	22,5	0,0	22,1	0,2	0,8	42,7	1,8	41,2	0,77
6	23,9	0,0	23,8	0,1	0,5	46,8	1,5	44,9	0,92
% <i>rmsd</i>									0,78

FONTE: O autor (2017)

TABELA 40 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO NRTL, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ MnSO₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd	
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL			
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água, T = 298,15 K										
1	15,1	1,1	14,9	0,7	5,9	17,1	5,2	19,2	1,10	
2	16,8	0,5	16,6	0,2	4,4	22,6	4,1	23,5	0,51	
3	18,6	0,2	18,6	0,1	3,2	27,8	3,2	27,8	0,07	
4	20,4	0,0	20,3	0,0	2,7	30,6	2,6	31,0	0,24	
5	21,8	0,0	22,3	0,0	2,0	35,4	2,1	34,4	0,64	
6	23,9	0,0	24,2	0,0	1,7	37,7	1,7	37,1	0,40	
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K										
1	15,0	0,3	13,0	2,4	3,6	22,3	4,7	22,3	1,33	
2	16,4	0,1	15,1	1,0	2,8	27,0	3,7	27,0	0,85	
3	18,2	0,0	17,2	0,3	2,2	31,0	3,0	31,1	0,68	
4	19,6	0,0	19,0	0,1	1,8	34,8	2,5	34,4	0,45	
5	21,3	0,0	20,9	0,0	1,6	37,6	2,1	37,3	0,38	
6	23,0	0,0	22,8	0,0	1,3	40,7	1,8	40,1	0,33	
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K										
1	14,0	0,1	12,5	1,5	2,1	29,3	3,0	29,7	1,09	
2	15,6	0,0	14,2	0,9	1,8	32,3	2,7	32,6	0,96	
3	17,1	0,0	16,2	0,4	1,5	36,4	2,4	35,9	0,65	
4	18,6	0,0	18,0	0,2	1,3	39,8	2,2	38,7	0,65	
5	20,0	0,0	20,1	0,1	1,0	44,2	1,9	41,6	1,28	
6	21,3	0,0	21,5	0,0	1,0	45,7	1,8	43,4	1,17	
									<i>% rmsd</i>	0,80

FONTE: O autor (2017)

TABELA 41 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ CuSO₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC		
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	17,5	2,8	17,7	2,4	4,8	24,2	4,8	24,2	0,23
2	18,3	2,2	18,4	2,0	4,3	25,9	4,5	25,4	0,26
3	18,8	1,9	18,7	1,9	4,3	25,9	4,4	25,8	0,11
4	19,1	1,8	19,1	1,8	3,9	27,1	4,3	26,5	0,27
5	19,6	1,5	19,4	1,7	3,8	27,5	4,2	27,0	0,24
6	20,0	1,3	19,8	1,5	3,7	28,2	4,0	27,7	0,26
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	17,4	2,0	17,8	1,6	4,1	26,9	3,4	27,9	0,53
2	18,0	1,7	18,3	1,4	3,7	28,2	3,3	28,7	0,32
3	18,4	1,5	18,6	1,3	3,6	28,9	3,2	29,3	0,25
4	18,9	1,2	19,0	1,2	3,5	29,2	3,1	29,8	0,29
5	19,2	1,1	19,3	1,1	3,3	30,0	3,0	30,3	0,19
6	19,5	1,0	19,7	1,0	3,1	31,1	2,9	31,0	0,19
PEG 2.000 + CuSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	17,4	0,5	17,0	1,1	2,0	34,0	2,0	34,4	0,38
2	17,8	0,4	17,4	1,0	1,8	34,9	1,9	34,9	0,31
3	18,0	0,3	17,8	0,9	1,7	35,7	1,9	35,4	0,32
4	18,5	0,3	18,2	0,8	1,6	36,2	1,8	35,9	0,33
5	18,6	0,2	18,4	0,8	1,6	36,7	1,8	36,2	0,39
6	19,0	0,3	18,8	0,7	1,5	37,2	1,8	36,6	0,34
% <i>rmsd</i>									0,30

FONTE: O autor (2017)

TABELA 42 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ CuSO₄ +ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd	
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC			
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 298,15 K										
1	12,4	3,7	14,0	0,3	6,9	14,2	6,3	15,8	0,19	
2	14,1	2,0	14,8	0,1	5,5	18,4	5,4	19,0	0,10	
3	15,0	1,4	15,4	0,1	4,6	21,3	4,8	21,4	0,70	
4	15,9	0,9	16,0	0,0	4,1	23,4	4,4	23,4	0,54	
5	16,8	0,6	16,7	0,0	3,5	25,9	3,9	25,9	0,45	
6	17,5	0,4	17,3	0,0	3,0	28,0	3,5	27,8	0,40	
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 318,15 K										
1	13,4	1,2	13,7	0,1	4,7	19,2	4,6	19,8	0,64	
2	14,4	0,7	14,4	0,1	3,8	22,7	4,0	22,7	0,38	
3	15,1	0,4	15,0	0,0	3,0	25,7	3,5	25,3	0,37	
4	15,8	0,3	15,6	0,0	2,6	27,7	3,2	27,2	0,40	
5	16,5	0,2	16,2	0,0	2,2	29,8	2,8	29,4	0,41	
6	17,3	0,2	16,8	0,0	1,9	31,4	2,5	31,3	0,46	
PEG 6.000 + CuSO ₄ + água , T = 338,15 K										
1	13,4	0,0	13,3	0,0	2,7	25,7	2,9	25,5	0,14	
2	14,2	0,0	13,9	0,0	2,3	28,1	2,5	28,1	0,21	
3	14,8	0,0	14,5	0,0	1,9	30,3	2,2	30,2	0,21	
4	15,3	0,0	15,1	0,0	1,6	32,4	2,0	32,0	0,26	
5	16,0	0,0	15,7	0,0	1,4	34,1	1,8	33,9	0,25	
6	16,6	0,0	16,3	0,0	1,2	35,9	1,6	35,7	0,27	
									<i>% rmsd</i>	0,63

FONTE: O autor (2017)

TABELA 43 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 2.000+ MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC		
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	17,9	2,3	16,8	3,7	5,6	22,3	5,6	22,9	0,80
2	19,4	1,5	18,9	2,2	4,0	27,6	4,3	27,3	0,41
3	21,5	0,7	21,0	1,3	3,2	31,2	3,3	31,4	0,31
4	23,6	0,3	23,2	0,7	2,5	35,0	2,4	35,7	0,42
5	25,4	0,1	24,8	0,4	2,1	37,9	1,9	38,9	0,57
6	26,8	0,1	26,7	0,2	1,6	41,8	1,4	42,1	0,17
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	17,5	1,0	17,3	1,7	3,4	27,5	3,4	27,3	0,38
2	19,4	0,5	19,3	1,0	2,7	31,5	2,6	31,3	0,29
3	21,4	0,2	21,4	0,5	2,0	35,6	1,9	35,5	0,19
4	22,7	0,1	22,9	0,3	1,6	38,7	1,5	38,4	0,30
5	24,3	0,0	24,8	0,1	1,3	42,3	1,2	41,7	0,54
6	25,8	0,0	26,6	0,1	0,9	46,1	0,9	44,7	0,95
PEG 2.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	17,7	0,4	17,4	1,0	2,4	29,9	2,3	30,2	0,31
2	19,4	0,2	19,1	0,5	2,0	33,1	1,8	33,6	0,33
3	21,1	0,1	20,9	0,3	1,6	36,9	1,4	37,3	0,22
4	22,2	0,0	22,5	0,1	1,3	39,7	1,2	40,2	0,24
5	24,1	0,0	24,2	0,1	1,0	42,6	0,9	42,9	0,18
6	25,7	0,0	25,9	0,0	0,9	45,8	0,7	45,7	0,20
% rmsd									0,43

FONTE: O autor (2017)

TABELA 44- COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 4.000+ MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC		
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	16,6	0,3	17,0	0,0	3,2	25,8	3,2	25,4	0,28
2	18,0	0,1	18,5	0,0	2,4	30,7	2,6	29,6	0,63
3	19,7	0,0	19,7	0,0	2,1	33,1	2,1	33,0	0,58
4	21,4	0,0	21,3	0,0	1,7	36,7	1,6	37,0	0,12
5	22,7	0,0	22,9	0,0	1,3	41,0	1,2	40,8	0,23
6	24,2	0,0	24,4	0,0	1,0	44,5	0,9	44,2	0,27
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	16,6	0,3	16,7	0,0	3,2	25,8	2,8	26,8	0,53
2	18,0	0,1	18,2	0,0	2,4	30,7	2,2	30,8	0,15
3	19,7	0,0	19,4	0,0	2,1	33,1	1,8	34,1	0,56
4	21,4	0,0	21,0	0,0	1,7	36,7	1,4	38,0	0,69
5	22,7	0,0	22,6	0,0	1,3	41,0	1,1	41,7	0,32
6	24,1	0,0	24,1	0,0	1,0	44,5	0,8	45,0	0,26
PEG 4.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	16,4	0,0	16,5	0,0	2,1	29,0	2,4	28,2	0,38
2	18,0	0,0	18,0	0,0	1,6	32,7	1,9	32,1	0,27
3	19,3	0,0	19,4	0,0	1,2	36,5	1,5	35,7	0,41
4	20,9	0,0	20,9	0,0	1,0	39,6	1,2	39,2	0,16
5	22,5	0,0	22,4	0,0	0,8	42,7	0,9	42,6	0,11
6	23,9	0,0	24,0	0,0	0,5	46,8	0,7	46,2	0,30
								% rmsd	0,36

FONTE: O autor (2017)

TABELA 45 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PEG 6.000+ MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd	
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC			
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K										
1	15,1	1,1	16,1	0,0	5,9	17,1	5,0	18,0	0,81	
2	16,8	0,5	17,4	0,0	4,4	22,6	4,4	21,9	0,48	
3	18,6	0,2	18,9	0,0	3,2	27,8	3,7	26,4	0,69	
4	20,4	0,0	20,2	0,0	2,7	30,6	3,3	30,1	0,35	
5	21,8	0,0	21,7	0,0	2,0	35,4	2,8	34,2	0,61	
6	23,9	0,0	23,1	0,0	1,7	37,7	2,4	37,7	0,59	
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K										
1	15,0	0,3	15,3	0,0	3,6	22,3	3,7	21,7	0,35	
2	16,4	0,1	16,6	0,0	2,8	27,0	3,2	26,0	0,51	
3	18,2	0,0	18,1	0,0	2,2	31,0	2,7	30,3	0,36	
4	19,6	0,0	19,5	0,0	1,8	34,8	2,3	34,1	0,38	
5	21,3	0,0	20,9	0,0	1,6	37,6	2,0	37,5	0,34	
6	23,0	0,0	22,5	0,0	1,3	40,7	1,7	40,9	0,44	
PEG 6.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K										
1	14,0	0,1	14,1	0,0	2,1	29,3	2,6	27,9	0,69	
2	15,6	0,0	15,5	0,0	1,8	32,3	2,2	31,5	0,39	
3	17,1	0,0	17,1	0,0	1,5	36,4	1,9	35,3	0,56	
4	18,6	0,0	18,7	0,0	1,3	39,8	1,7	38,5	0,65	
5	20,0	0,0	20,6	0,0	1,0	44,2	1,4	41,9	1,22	
6	21,3	0,0	21,7	0,0	1,0	45,7	1,3	43,9	0,97	
									<i>% rmsd</i>	0,62

FONTE: O autor (2017)

TABELA 46 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PVP 10.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd	
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC			
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K										
1	16,7	1,6	17,3	0,2	7,9	28,3	7,4	29,0	0,77	
2	17,6	0,5	17,7	0,1	6,9	31,8	6,8	32,1	0,26	
3	18,1	0,2	17,9	0,1	6,9	31,9	6,4	34,0	1,10	
4	18,8	0,1	18,5	0,0	5,7	37,2	5,6	38,3	0,65	
5	19,4	0,0	19,1	0,0	4,9	41,1	4,9	42,1	0,59	
6	19,8	0,0	19,6	0,0	4,5	43,7	4,5	44,5	0,45	
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K										
1	15,4	2,5	16,2	0,3	6,0	33,7	6,0	33,2	1,15	
2	16,5	0,9	16,7	0,2	4,5	40,3	5,0	38,7	0,90	
3	17,1	0,4	17,3	0,1	3,7	45,2	4,2	43,3	1,01	
4	18,0	0,1	18,4	0,0	3,0	51,1	3,2	49,1	1,15	
5	18,7	0,0	18,9	0,0	2,9	52,0	2,9	51,1	0,53	
6	19,2	0,0	19,7	0,0	2,7	54,4	2,6	53,4	0,68	
PVP 10.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K										
1	13,4	3,8	12,6	4,5	4,0	37,5	4,8	36,8	0,65	
2	15,3	1,1	14,7	0,7	3,0	44,0	3,4	45,3	0,99	
3	16,1	0,5	15,6	0,2	2,8	46,7	2,9	48,5	1,14	
4	17,0	0,2	16,9	0,0	2,3	52,4	2,3	52,5	0,15	
5	17,6	0,1	17,9	0,0	2,1	55,2	2,0	54,7	0,31	
6	18,2	0,0	18,4	0,0	2,1	56,2	1,9	55,9	0,26	
									<i>% rmsd</i>	0,78

FONTE: O autor (2017)

TABELA 47 - COMPOSIÇÕES DAS FASES DE TOPO E DE FUNDO, OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E ESTIMADOS PELO MODELO UNIQUAC, PARA O SISTEMA PVP 40.000 + MnSO₄ + ÁGUA EM T = 298,15;318,15 E 338,15 K.

LA	COMPOSIÇÃO TOPO (% m/m)				COMPOSIÇÃO FUNDO (% m/m)				% rmsd
	Experimental		UNIQUAC		Experimental		UNIQUAC		
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água , T = 298,15 K									
1	15,2	0,0	15,6	0,0	6,8	23,6	5,8	25,3	0,88
2	15,9	0,0	16,1	0,0	5,5	29,3	5,2	29,6	0,21
3	16,7	0,0	16,5	0,0	4,5	34,0	4,5	34,6	0,34
4	17,6	0,0	16,9	0,0	3,9	36,8	3,8	39,1	1,43
5	18,5	0,0	17,3	0,0	1,4	45,3	3,1	44,0	1,12
6	19,7	0,0	17,8	0,0	1,1	46,9	2,4	48,6	1,88
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água , T = 318,15 K									
1	12,4	2,5	14,1	0,0	8,1	16,3	6,1	19,5	2,07
2	13,2	1,5	14,4	0,0	7,1	21,0	5,8	22,6	1,15
3	13,9	0,8	14,6	0,0	6,8	22,6	5,6	24,6	1,11
4	14,6	0,4	15,1	0,0	3,7	34,3	5,0	29,6	2,43
5	15,3	0,2	15,5	0,0	2,2	41,3	4,3	34,5	3,51
6	16,4	0,0	16,1	0,0	1,8	44,7	3,6	40,1	2,33
PVP 40.000 + MnSO ₄ + água , T = 338,15 K									
1	10,2	3,9	9,4	6,5	8,6	9,2	9,4	6,5	1,93
2	11,8	1,2	12,5	0,0	7,3	15,7	6,8	16,1	0,66
3	12,5	0,7	12,8	0,0	6,3	21,3	6,2	21,0	0,39
4	14,4	0,1	13,9	0,0	4,5	31,2	4,7	32,2	0,73
5	14,7	0,1	14,1	0,0	4,0	33,4	4,5	33,7	0,54
6	15,3	0,0	14,6	0,0	3,0	38,3	4,1	36,8	0,86
% \overline{rmsd}									1,56

FONTE: O autor (2017)